

(1)
(2)

Espacenet

Bibliographic data: KR 20030036060 (A)

PREPARATION METHOD OF FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM

Publication date:	2003-05-09
Inventor(s):	KOMETANI HIROYUKI; TAMANO YUTAKA +
Applicant(s):	TOSOH CORP +
Classification:	 international: C08G18/18; C08G18/20; C08G18/48; (IPC1-7): C08G18/20 - European: C08G18/18D; C08G18/20D4; C08G18/48F5B; C08G18/48F5D
Application number:	KR20020066607 20021030
Priority number(s):	JP20010334986 20011031; JP20020038485 20020215; JP20020185084 20020625
Also published as:	<ul style="list-style-type: none">● EP 1312630 (A1)● US 2003144371 (A1)● US 7572837 (B2)● CN 1417244 (A)● CN 100436500 (C)

Abstract of KR 20030036060 (A)

PURPOSE: A method for preparing a flexible polyurethane foam is provided, to obtain a polyurethane foam having an excellent formability and a high ventilating property by reacting polyol and polyisocyanate without using a tin-based catalyst. CONSTITUTION: The method comprises the step of reacting polyol and polyisocyanate in the presence of a catalyst, wherein the polyol contains at least one 5 wt% of oxyethylene groups inside of the chain (based on the weight of total polyol) and is terminal-capped with a secondary OH group; the polyisocyanate is toluene diisocyanate and/or its derivative; and the catalyst is at least one selected from the imidazole compounds represented by the formula 1. In the formula 1, R1, R2 and R3 are independently H, an alkyl group of C1-C4, a hydroxymethyl group or a phenyl group; R4 is H, an alkyl group of C1-C4, an aminopropyl group, a dimethylaminopropyl group, a benzyl group, a vinyl group, an aryl group, a benzyl group, a phenyl group, a cyanoethyl group or a functional group represented by the formula A, wherein R5 is H or an alkyl group of C1-C4; and p is an integer of 1-3. The method does not use a tin-based catalyst.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22; 93p

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020030036060 A
(43)Date of publication of application: 09.05.2003

(21)Application number: 1020020066607

(71)Applicant:

TOSOH CORP

(22)Date of filing: 30.10.2002

(72)Inventor:

KOMETANI HIROYUKI
TAMANO YUTAKA

(30)Priority: 31.10.2001 1

(51)Int. Cl

C08G 18/20

(54) PREPARATION METHOD OF FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM

(57) Abstract:

PURPOSE: A method for preparing a flexible polyurethane foam is provided, to obtain a polyurethane foam having an excellent formability and a high ventilating property by reacting polyol and polyisocyanate without using a tin-based catalyst. CONSTITUTION: The method comprises the step of reacting polyol and polyisocyanate in the presence of a catalyst, wherein the polyol contains at least one 5 wt% of oxyethylene groups inside of the chain (based on the weight of total polyol) and is terminal-capped with a secondary OH group; the polyisocyanate is toluene diisocyanate and/or its derivative; and the catalyst is at least one selected from the imidazole compounds represented by the formula 1. In the formula 1, R1, R2 and R3 are independently H, an alkyl group of C1-C4, a hydroxymethyl group or a phenyl group; R4 is H, an alkyl group of C1-C4, an aminopropyl group, a dimethylaminopropyl group, a benzyl group, a vinyl group, an aryl group, a benzyl group, a phenyl group, a cyanoethyl group or a functional group represented by the formula A, wherein R5 is H or an alkyl group of C1-C4; and p is an integer of 1-3. The method does not use a tin-based catalyst.

특2003-0036060

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08G 18/20(11) 공개번호 특2003-0036060
(43) 공개일자 2003년05월09일

(21) 출원번호	10-2002-0066607
(22) 출원일자	2002년10월30일
(30) 우선권주장	JP-P-2001-00334986 2001년10월31일 일본(JP) JP-P-2002-00038485 2002년02월15일 일본(JP) JP-P-2002-00185084 2002년06월25일 일본(JP)
(71) 출원인	토소가부시키가이샤 일본국야마구치켄신난요시카이세이쵸4560
(72) 발명자	코메타니히로유키 일본국야마구치켄신난요우시코우치쵸5-13 타마노유타카
(74) 대리인	일본국야마구치켄토쿠야마시오오아자시쿠미216반치노5 특허법인아주(대표변리사정은섭)

설사청구 : 없음

(54) 유연 폴리우레탄품의 제조방법

요약

축매 및 다른 보조제 등의 존재하에 폴리올과 폴리이소시아네이트를 반응시켜 유연 폴리우레탄 품을 제조하는 방법이 개시된다. 이 방법은 주석계 축매를 사용하지 않는 것을 특징으로 한다. 물론, 폴리올과 폴리이소시아네이트를 축매의 존재하에 반응시켜서 유연 폴리우레탄품을 제조하는 이 방법은, (1) 폴리올로서, (전체 폴리올의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 쇄의 내부에 함유하고 말단은 2급 애기로 봉쇄된 폴리에테르 폴리올을 사용하고, (2) 폴리이소시아네이트로서, 톨루엔 디이소시아네이트 및/또는 그 유도체를 사용하고, (3) 축매로서, 하기의 화학식으로 표시되는 이미다졸 화합물을부터 선택된 1종 또는 2종이나 그 이상의 화합물을 사용한다.

색인어

유연, 폴리우레탄품, 제조방법

영세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리올과 폴리이소시아네이트를, 축매 및 다른 보조제 등의 존재하에 반응시켜서, 유연 폴리우레탄품을 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 주석계 축매를 사용하지 않는 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄품을 제조하는 방법에 관한 것이다.

폴리우레탄은 폴리이소시아네이트와 유기 폴리올을 축매 및 필요에 따라서 발포제, 계면 활성제, 필요에 따라서 추가로 가교제 등의 다른 보조제의 존재하에 반응시켜서 제조한다. 그 중에서도 유연 폴리우레탄품은, 경량이면서 탄성이 우수하기 때문에, 차량, 가구, 침구, 쿠션 등의 제품에 폭넓게 사용되고 있다. 유연 폴리우레탄품 중, 핫 몰드폼(hot mold form)은 주로 자동차 시트쿠션 분야에서 사용되고, 슬랩폼(slab foam)은 주로 가구, 침구, 쿠션 분야에서 사용되고 있다.

일반적으로 슬랩폼 및 핫 몰드폼에서는 축매로서 주석계 축매와 아민축매를 겸용하여, 양호한 품을 제조하고 있다. 특히 경화성과 성형공정상의 관점으로부터 주석계 축매의 사용이 불가결하다. 주석계 축매로서는 스탠더스 디옥토에이트와 디부틸주석 디라우레이트등이 일반적으로 사용된다. 폴리올로서는, 개시제로서 프로필렌 옥시드(이하, PO라 칭함)를 글리세린에 부가시킨 저기의 범용 폴리올이 일반적으로 사용되고 있다. 이전의 저밀도폼 제조에 있어서는 발포제로서 CFC-11과 같은 프레온 화합물이 사용되어 왔다. 그러나, 프레온 화합물이 오존층을 파괴하는 것으로 지적되어, 세계적으로 엄격한 프레온 규제가 행해지고 있다. 따라서, 최근에는 프레온 화합물의 대체로서 메틸렌 클로라이드와 물을 겸용하여 사용하는 방법이 채

용되어 왔다. 그러나, 메틸렌 클로라이드에 대해서도 환경에 미치는 악영향 및 그 독성이 지적되었다. 그러므로, 물만을 발포제로서 사용하는 방법이나 탄산가스를 발포제로서 사용하는 방법이 제안되었다.

발포제의 개량 이외에, 최근에는 축매계에 대해서도 개량이 요구되고 있다. 즉, 주석계 축매에는 불순물로서 독성이 높은 디부틸주석 등이 미량 혼입되어 있으며, 이 불순물은 제거가 불가능하다. 그러므로, 주석계 축매를 사용하면 우레탄폼 내에 독성이 높은 화학물질이 잔존한다고 하는 지적이 있다. 독성문제 이외에 주석계 축매에는 프리믹스 중에서의 보존 안정성이 나쁘며, 장기간 보존이 어렵다는 문제가 지적되고 있다. 이들의 문제에 의해, 주석 축매를 사용하지 않고 슬립폼 또는 핫 몰드폼을 제조할 수 있는 처방의 개발이 강하게 요구되어 있다.

또 종래의 처방에서는 주석계 축매와 결합하여 트리에틸렌디아민과 N-에틸모르폴린 등의 병용 제 3급 아민 축매를 결합하는 것이 일반적으로 행해져 왔다. 그러나, 상술한 제 3급 아민 축매 등은 폴리우레탄 수지제품 내에 프리한 형태로 전류하고, 휘발성 아민으로서 서서히 배출되기 때문에, 여러 가지 문제를 일으킨다. 가령, 폴리우레탄폼 제품으로부터 배출되는 휘발성 아민이 악취 문제를 야기한다. 또, 최근 폴리우레탄폼 내의 휘발성분이 자동차의 방풍 유리(wind shielding)에 접착되어 방풍 유리를 흐리게 함으로써 상품가치를 저하시키는 원인이 되고 있다. 그 밖에도, 폴리우레탄 제품으로부터 배출되는 휘발성 아민에 의한 다른 재료에 대한 문제와 같은 또 다른 문제가 있다. 그러므로, 병용 축매를 사용할 경우에 발생하는 상기의 문제점에 대해서도 개량이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러나, 주원료인 폴리올에 있어서, 병용 폴리올(글리세린에 P0를 부가시켜서 얻은 폴리올)을 이용하는 종래의 처방에서 주석계 축매를 제거하고, 종래에 사용되고 있던 트리에틸렌디아민, N,N-디메틸아미노에탄올, 및 N-에틸모르폴린 등의 병용 아민축매로 유연 폴리우레탄폼을 형성한 경우, 품형성이 불안정하게 되고, 디포밍(품의 봉괴)이 일어나거나, 품을 형성할 수 있다해도 품 내부에 크랙이 발생하거나 충분한 통기성이 얻어지지 않는 등의 중대한 문제가 일어나서, 물성적으로 우수한 품을 얻을 수가 없다.

종래의 폴리올 대신에, 폴리올쇄의 말단에 옥시에틸렌기를 도입한 반응성이 높은 폴리올을 사용하는 방법도 있다. 이 경우에 품내의 드립 기포의 비율이 높아지는 문제가 있다. 그 결과, 품의 통기성이 현저하게 악화되어 품의 수축이 일어나는 등의 문제가 있다.

또한, 병용 아민축매에서 생기는 악취 문제와 포깅(fogging)문제를 해결하기 위해서, 그의 분자 내에 아민이나 히드록시알킬기를 함유하는 소위 반응성 축매를 사용하는 방법이 제안되었다. 그러나, 종래의 처방으로부터 주석계 아민축매를 제거하고 반응성 축매만을 사용한 경우보다도 품의 성형성이 우수하고, 높은 통기성을 갖는 유연 폴리우레탄폼의 제조가 가능하게 되며, 후술할 본 발명의 세번째 실시형태에 의해 제조되는 우레탄 품 제품은 악취문제와 포깅문제를 일으키지 않는다고 하는 사실을 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견을 기반으로 하여 완성하게 되었다.

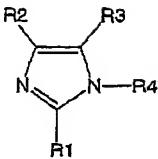
발명의 구성 및 작용

그러므로, 주석계 축매를 사용하지 않는 유연 폴리우레탄폼의 처방에 대한 광범위하고 집중적인 연구의 결과, 특정 폴리올 및 특정 화학구조를 갖는 아민 합물을 축매로서 사용하면, 품의 성형성이 우수하고, 높은 통기성을 갖는 유연 폴리우레탄폼의 제조가 가능하게 되며, 후술할 본 발명의 세번째 실시형태에 의해 제조되는 우레탄 품 제품은 악취문제와 포깅문제를 일으키지 않는다고 하는 사실을 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견을 기반으로 하여 완성하게 되었다.

특히, 본 발명은 이하의 3개의 실시형태를 포함한다.

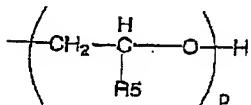
1. 본 발명의 제 1실시형태는 폴리올과 폴리이소시아네이트를 축매 및 발포제의 존재하에 반응시켜서 유연 폴리우레탄폼을 제조하는 방법에 관계되며, 이 방법은,
 - (1) 폴리올로서, (전체 폴리올의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 쇠의 내부에 함유하고 말단은 2급 애기로 봉쇄된 폴리에테르 폴리올을 사용하고,
 - (2) 폴리이소시아네이트로서, 헤파엔 디이소시아네이트 및/또는 그 유도체를 사용하고,
 - (3) 축매로서, 하기의 화학식으로 표시되는 이미다졸 화합물로부터 선택된 1종 또는 2종이나 그 이상의 화합물을 사용하며,

[화학식]



(여기에서, R1, R2, R3는 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기, 하드록시메틸기 또는 페닐기를 나타내고; R4는 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기, 아미노프로필기, 디메틸아미노프로필기, 벤질기, 비닐기, 아릴기, 벤질기, 아릴기, 페닐기, 시아노에틸기 또는 하기의 화학식으로 표시되는 관능기를 나타낸다.)

[화학식]



(여기에서, R5는 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타내고, p는 1~3의 정수를 나타낸다.). 주석에 촉매를 사용하지 않는 것을 특징으로 한다.

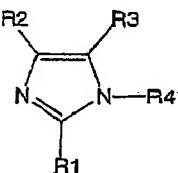
2. 본 발명의 제 2실시형태는 폴리올과 폴리이소시아네이트를 촉매의 존재하에 반응시켜서 유연 폴리우레탄폼을 제조하는 방법에 관계되며, 이 방법은,

(1) 폴리올로서, (전체 폴리올의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 폴리올쇄의 내부에 함유하고 말단은 2급 애기로 봉쇄된 폴리에테르 폴리올(A)와, (전체 폴리올의 중량에 대해) 폴리올쇄 말단의 적어도 5중량% 이상이 1급 애기인 폴리에테르 폴리올(B)를 겸용하여 사용하고,

(2) 폴리이소시아네이트로서, 툴루엔 디이소시아네이트 및/또는 그 유도체를 사용하고,

(3) 촉매로서, 하기의 화학식으로 표시되는 이미다졸 화합물, 트리에틸렌디아민 및 N-메틸-N'-(2-디메틸아미노에틸)피페라진으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종이나 그 이상을 사용하며.

[화학식]



(여기에서, R1, R2, R3는 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고; R4는 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기, 벤질기, 비닐기, 아릴기, 페닐기, 시아노에틸기를 나타낸다.).

(4) 주석에 촉매를 사용하지 않는 것을 특징으로 한다.

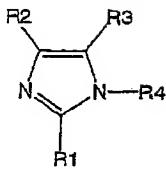
3. 본 발명의 제 3실시형태는 폴리올과 폴리이소시아네이트를 촉매의 존재하에 반응시켜서 유연 폴리우레탄폼을 제조하는 방법에 관계되며, 이 방법은,

(1) 폴리올로서, (전체 폴리올의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 폴리올쇄의 내부에 함유하고 말단은 2급 애기로 봉쇄된 폴리에테르 폴리올(A)와, (전체 폴리올의 중량에 대해) 폴리올쇄 말단의 적어도 5중량% 이상이 1급 애기인 폴리에테르 폴리올(B)를 겸용하여 사용하되, 폴리에테르 폴리올(B)에 대한 폴리에테르 폴리올(A)의 비율이 중량비를 기준으로 10/90-90/10 이고,

(2) 폴리이소시아네이트로서, 툴루엔 디이소시아네이트 및/또는 그 유도체를 사용하고,

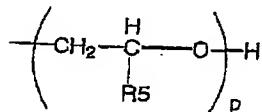
(3) 촉매로서, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



(여기에서, R1, R2, R3는 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기, 히드록시알킬기, 페닐기, 벤질기, 비닐기, 일월기, 또는 시아노에틸기를 나타내고; R4는 아미노 프로필기, 디메틸아미노프로필기, 또는 하기의 화학식으로 표시되는 치환기를 나타낸다.)

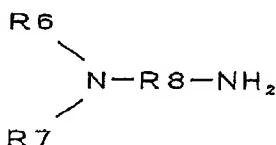
[화학식]



여기에서, R5는 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타내고, p는 1~3의 정수를 나타낸다.)

하기의 화학식 2로 표시되는 화합물:

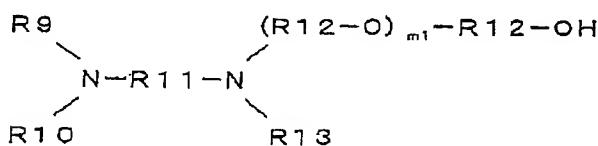
[화학식 2]



(여기에서, R6과 R7은 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기, 디메틸아미노프로필기 또는 디에틸아미노프로필기를 나타내고, R6과 R7은 각각 직접 또는 질소원자 또는 산소원자를 통해서 결합하여 한 구조를 형성할 수 있고; R8은 탄소원자수 2~16의 알킬렌기를 나타낸다.)

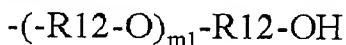
하기의 화학식 3으로 표시되는 화합물:

[화학식 3]



(여기에서, R9와 R10은 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기, 디메틸아미노프로필기 또는 디에틸아미노프로필기를 나타내고, R9와 R10은 직접 또는 질소원자 또는 산소원자를 통해서 결합하여 한 구조를 형성할 수도 있고; R11은 탄소원자수 3~16의 알킬렌기를 나타내고; R12는 탄소원자수 2~3의 알킬렌기를 나타내고, m1은 0~2의 정수를 나타내고; R13은 탄소원자수 1~4의 알킬기 또는 하기의 화학식으로 표시되는 치환기를 나타내며,

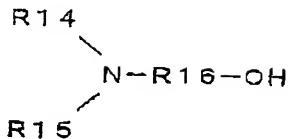
[화학식]



여기에서, R12와 m1은 상기와 동일하게 정의된다.)

하기의 화학식 4로 표시되는 화합물:

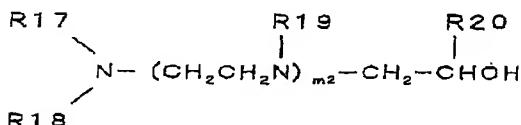
[화학식 4]



(여기에서, R14와 R15는 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기, 디메틸아미노프로필기 또는 디에틸아미노프로필기를 나타내고, R14와 R15는 직접 또는 질소원자 또는 산소원자를 통해서 결합하여 한 구조를 형성할 수 있고; R16은 탄소원자수 3~16의 알킬렌기를 나타낸다.)

하기의 화학식 5로 표시되는 화합물:

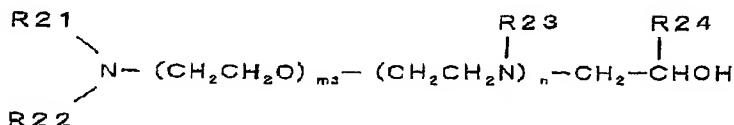
[화학식 5]



(여기에서, R17, R18, 및 R19는 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타내고, m₂는 1~3의 정수를 나타낸다.)

또한 하기의 화학식 6으로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종이나 그 이상의 화합물을 사용하고,

[화학식 6]



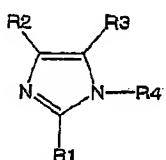
(여기에서, R21, R22, 및 R23은 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타내고; R24는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고; m₃와 n₃은 1~3의 정수를 나타낸다.)

(4) 주식계 촉매를 사용하지 않는 것을 특징으로 한다.

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

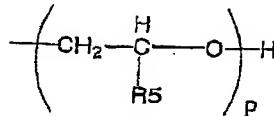
본 발명의 방법에 있어서는, 촉매로서 하기의 화학식으로 표시되는 이미다졸 화합물이 사용되고,

[화학식]



(여기에서, R1, R2, R3는 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기, 히드록시메틸기, 또는 페닐기를 나타내고; R4는 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기, 아미노프로필기, 디메틸아미노프로필기, 벤질기, 비닐기, 야릴기, 벤질기, 페닐기, 시아노에틸기, 또는 하기의 화학식으로 표시되는 관능기를 나타내며.

[화학식]



여기에서, R5는 수소원자 또는 탄소원자수 1-4의 일질기를 나타내고, p는 1-3의 정수를 나타낸다.). 이미 다졸 화합물의 예로는 1,2-디메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1,4-디메틸이미다졸, 1,2,4,5-테트라메틸이미다졸, 1-메틸-2-이소프로필이미다졸, 1-메틸-2-페닐이미다졸, 1-(n-부틸)-2-메틸이미다졸, 1-이소부틸-2-메틸이미다졸, 1-비닐이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-이미다졸, 1-(3'-아미노프로필)-이미다졸, 1-(3'-아미노프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(3'-디메틸아미노프로필)-이미다졸, 1-(3'-히드록시프로필)-이미다졸, 및 1-(3'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸이 있으며, 그 중에서도 1-2-디메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1-n-부틸-2-메틸이미다졸, 1-이소부틸-2-메틸이미다졸, 1-(3'-디메틸아미노프로필)-이미다졸, 1-(3'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(3'-히드록시프로필)-이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-2-메틸이미다졸, 및 1-(2'-히드록시에틸)-이미다졸은 축매활성이 높고 공업적으로 유리하게 사용된다. 본 발명의 방법에 있어, 이를 이미다졸 화합물은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

이들 축매는 필요에 따라서 용매로 회석하여 사용해도 된다. 용매로서는 통상적으로 사용되는 것이면 특히 한정되는 것은 아니다. 용매의 예로는 디프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 및 물을 포함한다.

축매의 사용량은 폴리올을 100중량부당, 통상 0.01-5중량부, 더욱 바람직하게는 0.05-3중량부이다.

본 발명의 방법에 있어서는, 본 발명의 기능을 저하시키지 않는 한 추가로 다른 제 3급 아민을 결용하여 사용할 수 있다. 이와 같은 3급 아민 축매로서는, 특히 한정되는 것은 아니며, 종래에 공지된 것이면 사용이 가능하다. 사용한 제 3급 아민 축매의 예로는 N,N,N',N'-테트라메틸애릴렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸프로필렌디아민, N,N,N',N'-펜타메틸이에틸렌트리아민, N,N,N',N',N'-펜타메틸-(3-아미노프로필)애틸렌디아민, N,N,N',N',N'-펜타메틸디프로필렌트리아민, N,N,N',N'-테트라메틸그아니딘, 1,3,5-트리스(N,N-디메틸아미노프로필)헥사히드로-에스-트리아진, 1,6-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7-, 트리에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥사메틸렌디아민, N-메틸-N'-(-2-디메틸아미노에틸)피페라진, N,N'-디메틸피페라진, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸모르폴린, 및 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르를 포함한다.

본 발명에 따르는 방법은 축매로서 주석계 축매를 사용하지 않는 것을 특징으로 한다. 특히, 본 발명에서 언급되는 바와 같이 주석계 축매는 유연 폴리우레탄폼의 제조용 축매로서, 스퐐너스 디아세테이트, 스퐐너스 디옥토에이트, 스파너스 디올레이트, 스파너스 디라우레이트, 디부틸주석 옥시드, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디클로라이드, 및 디옥릴주석 디라우레이트 등의 통상적으로 알려진 유기 주석 화합물을 의미한다.

본 발명에 따르는 방법에서 사용되는 폴리올은, 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 채의 내부에 함유하고, 알단의 2급 애기를 갖는 폴리에테르 폴리올이다. 이와 같은 폴리에테르 폴리올은, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세린, 트리메티콜프로판, 및 펜타에리스리톨 등의 다가 일코올류를 개시제로 하고, 여기에 에틸렌 옥시드(이하, EO라 칭함)와 프로필렌 옥시드(이하, PO라 칭함)로 대표되는 일킬렌 옥시드의 부가증합 반응에 의해, 가령, Hanser Publishers사(독일)에 의해 출판된 Gunter Oertel, 'Polyurethane Handbook' (1985)의 42-53페이지에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다.

프로필렌 옥시드와 에틸렌 옥시드의 부가증합반응의 예로는, (a) 프로필렌 옥시드를 부가증합한 후에, 에틸렌 옥시드를 부가증합하고, 다음에 프로필렌 옥시드를 부가증합하는 트리불록 공중합체반응; 및 (b) 프로필렌 옥시드와 에틸렌 옥시드를 랜덤하게 공중합하는 랜덤반응 후에 추가로 프로필렌 옥시드를 부가증합하는 공중합반응이 있다. 본 발명에 따르는 방법에서는, 어느 방법을 사용해도 된다. 에폭시드 화합물을 부가증합할 때에, 염기성 축매를 사용하는 것도 가능하다. 축매의 두입시기에 대한 예로는, (a) 개시제인다가 알코올류와 동시에 축매를 첨가하고, 에폭시드 화합물의 부가증합을 행하는 방법; 및 (b) 개시제인다가 알코올류와 에폭시드 화합물을 무축매로 반응시킨 후에 축매를 첨가하고, 추가로 에폭시드 화합물의 부가증합을 행하는 방법을 포함한다.

본 발명에 따른 방법에 있어서, 이들 중 어느 방법을 사용할 수 있다.

상기의 염기성 축매의 예로는 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류금속 화합물, 아민 화합물을 포함한다. 알칼리 금속 화합물과 알칼리 토류금속 화합물의 예로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화바륨 등의 알칼리 금속의 수산화물; 및 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산루비듐, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 및 탄산바륨 등의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류금속의 탄산염을 포함한다. 또한, 탄산수소 칼륨, 탄산수소 나트륨 등의 탄산수소염도 사용이 가능하다. 아민 화합물의 예로는 트리에틸아민, 디메틸에탄올아민, 피리딘, 메틸디메틸아민, 트리-n-프로필아민, 디메틸팔미탈아민, 및 디메틸옥틸아민 등을 포함한다. 이들 축매는 단독 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서는, 상술한 바와 같이 폴리올을 제조한 후, 통상 후처리하여, 사용한 염기성 축매를 제거한다. 후처리 방법의 예로는, (a) (염산, 인산, 유산 등의)무기산, (개미산, 초산, 수산, 호박산, 프탈산, 말레산 등의)유기산, 이산화탄소로부터 선택되는 적어도 1종의 중화제에 의해 중화처리하는 방법; (b) 이온교환수지에 의해 처리하는 방법; 및 (c) 흡착제에 의해 처리하는 방법을 포함한다.

또한, 물, 폴리올에 불활성인 용매, 또는 물과 용매의 혼합물을 사용하여 폴리올을 경제할 수도 있다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서, 폴리올은 글리세린 또는 트리메티오플로판을 개시제로서 사용하고 E0와 P0를 부가하여 제조한 폴리에테르 폴리올이 특히 바람직하다. 그러나, E0와 P0의 부가 위치는 폴리올제 중에서 랜덤할 수 있고, 말단에 대한 부가는 P0만을 허용할 수 있으며, E0와 P0의 부가 비율은 E0가 5중량 % 이상이다. 폴리에테르 폴리올의 분자량은 통상 1,500~7,000의 범위이며, 바람직하게는 2,000~5,000의 범위이다. 이것을 수산기값으로 나타내면, 수산기값은 통상 24~112mgKOH/g의 범위이며, 바람직하게는 33~84mgKOH/g의 범위이다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서, 폴리올의 선택은 중요하다. 가령, 글리세린에 P0만을 부가시켜서 얻은 범용적인 폴리올을 사용한 경우에는, 디포밍이 생기거나 통기성이 상당히 악화되는 등의 문제가 발생한다. 또, 이미다졸계 촉매를 본 발명에서 사용한 경우에도, 품의 통기성이 악화되어 양호한 품을 형성할 수 없다.

또한, 말단부에 E0를 부가하여, 말단 1급 애기로 봉쇄한 폴리올을 사용한 경우에, 품 중의 독립기포의 비율이 높아지는 문제가 발생한다. 그 결과, 품의 통기성이 현저하게 악화되어 품의 수축이 일어나는 경우도 있다. 또, 본 발명의 이미다졸계 촉매를 사용해도 통기성을 개선하는 것은 어려우며, 양호한 품을 형성할 수 없다.

또한, 본 발명에서 폴리올을 사용해도, 본 발명의 촉매 이외의 아민촉매를 사용한 경우에는, 디포밍이 생기거나, 품에 크랙이 생성되거나, 품 표면이 부서져서 벗겨지는 문제가 생겨, 양호한 품을 형성할 수 없다.

본 발명에서 사용되는 폴리아소시아네이트는, 툴루엔 디이소시아네이트(이하, TDI라 칭함) 및/또는 그 유도체이다. TDI의 예로는 2,4-톨루엔 디이소시아네이트 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 및 그들의 혼합물을 포함한다. TDI의 유도체는 기령, 말단 이소시아네이트 프리폴리머 유도체가 있다. 본 발명의 유연 품의 제조에 있어서, 공업적으로 용이하게 입수 가능한 2,4-톨루엔 디이소시아네이트와 2,6-톨루엔 이소시아네이트의 혼합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서, 이소시아네이트 인덱스(이소시아네이트기/이 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 활성수소기)는, 특히 한정되는 것은 아니지만, 일반적으로 60~130의 범위이다.

본 발명에서 사용되는 발포제로서 물 및/또는 탄산가스가 바람직하며, 할로겐화 탄화수소를 발포제로서 사용하는 것도 가능하다. 할로겐화 탄화수소의 예로는, 염화 메틸렌, 트리클로로플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 디클로로트리플루오로메탄, 디클로로모노플루오로메탄, 1,1,1,2-테트라플로우로에탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로판 및 2,2,4,4,4-펜타플루오로프로판과 같은 통상적인 할로겐화 메탄, 할로겐화 에탄을 포함한다. 발포제는 물이 특히 바람직하다. 물의 사용량은 목적으로 하는 품의 밀도에 따라 변할 수 있지만, 통상 폴리올 100중량부당 2중량부 이상이며, 바람직하게는 2~8중량부이고, 더욱 바람직하게는 3~5.5중량부이다. 물의 양이 2중량부보다 적은 경우는 발포비율이 극도로 낮아져서, 저밀도 품을 형성할 수 없다. 반대로, 물의 양이 8중량부 이상인 경우는 발포가 불안정해지고, 디포밍이 생기기 쉬워지며, 그로 인해 품을 형성할 수 없거나 스코치(scorch)가 생기기 쉽게 되는 등의 문제를 일으킨다.

본 발명에 따르는 방법에서는 필요에 따라서, 품 안정제, 가교제 또는 쇄연장제, 착색제, 난연제, 산화방지제 등의 보조제를 사용할 수 있다.

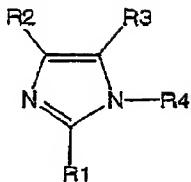
본 발명에 따르는 방법에서는 필요에 따라서, 품 안정제를 사용할 수 있다. 이 품 안정제는 통상적인 유기 실리콘계 계면 활성제를 본 발명에서 사용할 수 있다. 품 안정제의 사용량은 폴리올 100중량부당 통상 0.1~10중량부의 범위이다.

본 발명에 따르는 방법에서는 필요에 따라서, 가교제 또는 쇄연장제를 사용할 수 있다. 가교제 또는 쇄연장제의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 및 글리세린과 같은 저분자량의 다가 일코올류; 및 에틸렌디아민, 크릴렌디아민 및 메틸렌 비스-오-클로로아닐린 등의 폴리아민을 포함한다. 이 중에서 디에탄올아민, 트리에탄올아민이 바람직하다.

본 발명에 따르는 방법에서는 필요에 따라서, 착색제, 난연제, 산화방지제, 및 그 밖의 통상적인 첨가제 등도 사용할 수 있다. 가령, 난연제로서는, 특히 한정하는 것은 아니지만, 클로로알킬 포스페이트, 디메틸메틸 포스페이트, 폴리머릭 포스페이트, 브롬-인화합물, 유기 브롬화합물, 암모늄 폴리포스페이트, 디에틸포스페이트, 비스히드록시에틸 포스페이트, 아미노에틸 포스페이트, 네오페닐프로마이드 아디페이트, 디브로모프로판을, 디브로모네오펜닐 글리콜, 및 브롬화 폴리에테르 등을 포함한다. 이들의 첨가제의 종류, 첨가량은 통상적인 형식과 수순을 벗어나지 않으면서 통상 사용되는 범위에서 충분히 사용할 수 있다.

다음에, 본 발명의 제 2실시예에 대해서 상세하게 설명한다. 본 발명에 따르는 방법에서 사용되는 촉매는 다음의 화학식으로 표시되는 이미다졸 화합물.

[화학식]



(여기에서, R1, R2, R3는 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고; R4는 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기, 벤질기, 비닐기, 아릴기, 페닐기 또는 시아노에틸기를 나타낸다.). 트리에틸렌디아민, 및 N-메틸-N'-(2-디메틸아미노에틸)피페리진으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물이다. 상기 화학식 1로 표시되는 이미다졸 화합물의 예로는 1,2-디메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1,4-디메틸이미다졸, 1,2,4,5-테트라메틸이미다졸, 1-메틸-2-이소프로필이미다졸, 1-메틸-2-페닐이미다졸, 1-(n-부틸)-2-메틸이미다졸, 1-이소부틸-2-메틸이미다졸, 1-비닐이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 이미다졸, 및 2-메틸이미다졸을 포함한다. 물론, 1,2-디메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1-n-부틸-2-메틸이미다졸, 및 1-이소부틸-2-메틸이미다졸은 높은 촉매활성을 지니며 공업적으로 유리하게 사용된다. 이를 촉매는 통상 각각 단독으로 사용되지만, 그들의 2종 이상의 혼합물로서 사용될 수도 있다.

또한, 본 발명에 있어서, 상술한 본 발명의 촉매 이외의 다른 촉매를 본 발명의 기능을 잃지 않는 범위내에서 겸용하여 사용할 수 있다. 다른 촉매의 예로는, 주석계 촉매를 제외한 금속계 촉매 및 아민계 촉매가 있다. 물론, 물과 이오시아네이트의 반응활성이 높은 아민계 촉매가 바람직하며, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르 및 펜타에틸디에틸렌트리아민이 특히 바람직하다.

필요한 경우 이를 촉매는 용매로 희석하여 사용해도 된다. 용매로서는 통상 사용되는 것이면 특히 한정되는 것은 아니며, 이 용매의 예로는, 디프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 물을 포함한다.

이들 촉매의 사용량은 폴리울을 100중량부로 하여, 통상 0.01~5중량부이며, 더욱 바람직하게는 0.05~3중량부이다.

본 발명에 따르는 방법은 촉매로서 주석계 촉매를 사용하지 않는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 본 발명에서 말하는 주석계 촉매란 스테너스 디아세테이트, 스테너스 디옥토에이트, 스테너스 디올레에이트, 스테너스 디라우레이트, 디부틸주석 옥시드, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디클로로아이드, 및 디옥틸주석 디라우레이트 등의, 통상적인 유기 주석 화합물을 의미한다.

본 발명에 따르는 방법은 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 폴리울쇄의 내부에 함유하고, 말단의 2급 OH기를 갖는 폴리에테르 폴리울(A)와, 폴리울쇄 말단의 적어도 5%이상이 1급 OH기인 폴리에테르 폴리울(B)를 사용하는 것을 특징으로 한다.

이 폴리에테르 폴리울은 개시제로서, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 및 펜타에리스리톨 등의 다가 알코올류를 사용하고, 여기에 에틸렌 옥시드(이하, EO라 칭함)와 프로필렌 옥시드(이하, PO라 칭함)로 대표되는 알킬렌 옥시드의 부가 중합반응에 의해, 가령, Hanser Publishers사(독일)에 의해 출판된 Gunter Oertel "Polyurethane Handbook(1985)", 페이지 42-53에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다. PO와 EO의 부가 중합반응의 예로는, (a) PO의 부가중합 후에 EO를 부가 중합하고, 추가로 필요에 따라서 PO와 EO를 부가중합하는 불록 공중합반응과, (b) PO와 EO를 랜덤하게 공중합하는 랜덤반응 후에 추가로 PO를 부가중합하는 공중합반응을 포함한다. 이를 중 어느 방법이라도 사용할 수 있다.

에폭시드 화합물을 부가 중합할 때에, 염기성 촉매를 사용하는 것도 가능하다. 촉매의 투입시기에 대한 예로는,

- (a) 개시제인 다가 알코올류와 동시에 촉매를 첨가하고, 에폭시드 화합물의 부가중합을 행하는 방법; 및
- (b) 개시제인 다가 알코올류와 에폭시드 화합물을 무촉매로 반응시킨 후에 촉매를 첨가하고, 추가로 에폭시드 화합물의 부가중합을 행하는 방법을 포함한다.

이들 중 어느 방법을 사용할 수 있다. 염기성 촉매의 예로는 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류금속 화합물, 아민 화합물을 포함한다. 알칼리 금속 화합물과 알칼리 토류금속 화합물의 예로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화비버륨 등의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류금속의 수산화물; 및 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산루비듐, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 및 탄산바륨 등의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류금속의 탄산염을 포함한다. 또한, 탄산수소 칼륨, 탄산수소 나트륨 등의 탄산수소염도 사용이 가능하다. 아민 화합물의 예로는 트리에틸아민, 디메틸에탄올아민, 피리딘, 트리디메틸아민, 트리-n-프로필아민, 디메틸팔미딜아민, 및 디메틸옥틸아민 등을 포함한다. 이를 촉매는 단독 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

상술한 바와 같이 폴리울을 제조한 후, 통상 후처리하여, 사용한 염기성 촉매를 제거한다. 후처리 방법의 예로는,

- (a) (염산, 인산, 유산 등의)무기산, (개미산, 초산, 수산, 호박산, 프탈산, 말레산 등의)유기산, 이산화탄소로부터 선택되는 적어도 1종의 중화제에 의해 중화처리하는 방법;

(b) 이온교환수지에 의해 처리하는 방법: 및

(c) 흡착제에 의해 처리하는 방법을 포함한다.

또한, 물, 폴리울에 불활성인 용매, 또는 물과 용매의 혼합물을 사용하여 폴리울을 정제할 수도 있다.

폴리울은 글리세린 또는 트리메티오플로판을 개시제로서 사용하고 EO와 PO를 부가하여 제조한 폴리에테르 폴리울이 특히 바람직하다. 그러나, EO와 PO의 부가위치는 폴리울쇄 중에서 랜덤할 수 있고, 말단에 대한 부가는 PO만을 허용할 수 있으며, EO와 PO의 부가 비율은 EO가 5중량% 이상이다. 폴리에테르 폴리울의 분자량은 통상 1,500-7,000의 범위이며, 바람직하게는 2,000-5,000의 범위이다. 이것을 수산기값으로 나타내면, 수산기값은 통상 24-112mgKOH/g의 범위이며, 바람직하게는 33-84mgKOH/g의 범위이다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서, 폴리울의 선택은 중요하다. 가령, 글리세린에 PO만을 부가시켜서 얻은 범용적인 폴리울을 사용한 경우에는, 디포밍이 생기거나 통기성이 상당히 악화되는 등의 문제가 발생한다. 또, 본 발명의 축매를 사용한 해도, 품의 통기성이 악화되어 양호한 품을 형성할 수 없다.

폴리울로서 본 발명의 폴리에테르 폴리울(A)만을 단독으로 사용한 경우, 저밀도 품을 형성하는 것이 어렵다. 또한, 통상의 아민 축매를 사용한 경우에는, 디포밍이 생기거나, 품에 크랙이 생성되거나, 품 표면이 부서져서 벗겨지는 문제가 생기며, 그로 인해 양호한 품을 형성할 수 없는 문제가 있다.

폴리울로서 본 발명의 폴리에테르 폴리울(B)만을 단독으로 사용한 경우, 품 내의 독립기포의 비율이 증가되는 문제가 있다. 그 결과, 품의 통기성이 현저하게 악화되어 품의 수축이 일어날 수도 있다. 더구나 본 발명의 축매를 사용해도 통기성을 개선하는 것은 어려우며, 그로 인해 양호한 품을 형성할 수 없다.

폴리울로서 본 발명의 폴리에테르 폴리울(A)과 글리세린에 PO만을 부가시켜서 얻은 범용적인 폴리울을 겸용해도 디포밍이 생기거나, 통기성이 상당히 악화되는 등의 중대한 문제가 발생한다. 또, 본 발명의 축매를 사용한다 해도, 품의 통기성이 악화되어 양호한 품을 형성할 수 없다. 마찬가지로, 본 발명의 폴리에테르 폴리울(B)과 글리세린에 PO만을 부가시켜서 얻은 범용적인 폴리울을 겸용해도 디포밍이 생기거나 통기성이 상당히 악화되는 등의 중대한 문제가 발생한다. 또한, 본 발명의 축매를 사용한다 해도, 품의 통기성이 악화되어 양호한 품을 형성할 수 없다. 즉, 본 발명의 폴리에테르 폴리울(A)와 폴리에테르 폴리울(B)을 겸용하여 사용함과 동시에, 본 발명의 축매를 사용함으로써, 주석계 축매를 사용하지 않고도 양호한 품을 형성하는 것이 가능하게 된다.

본 발명의 폴리에테르 폴리울(A)와 폴리에테르 폴리울(B)의 사용비율은 한정되는 것은 아니지만, 중량%비율로 10/90-90/10, 바람직하게는 20/80-80/20, 더욱 바람직하게는 30/70-70/30이다. 폴리에테르 폴리울(A)의 사용비율이 너무 높으면 크랙이 생기기 쉽게 되고, 품밀도가 증대된다. 반대로, 폴리에테르 폴리울(B)의 사용비율이 너무 높으면 품의 통기성이 악화된다.

또한, 본 발명의 폴리에테르 폴리울(A)과 폴리에테르 폴리울(B)을 겸용하여 사용해도, 본 발명의 축매 이외의 아민축매를 사용한 경우에는, 디포밍이 생기거나, 품에 크랙이 생성되거나, 품 표면이 부서져서 벗겨지는 문제가 생겨, 양호한 품을 형성할 수 없다.

본 발명에서 사용되는 폴리아소시아네이트는, 툴루엔 디이소시아네이트(이하, 'TDI'라 칭함) 및/또는 그 유도체이다. TDI의 예로는 2,4-툴루엔 디이소시아네이트 및 2,6-툴루엔 디이소시아네이트, 및 그들의 혼합물을 포함한다. TDI의 유도체는 가령, 말단 이소시아네이트 프리풀리미 유도체가 있다. 본 발명의 유연 품의 제조에 있어서, 공업적으로 용이하게 입수 가능한 2,4-툴루엔 디이소시아네이트와 2,6-툴루엔 이소시아네이트의 혼합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서, 이소시아네이트 인덱스(이소시아네이트기/이 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 활성수소기)는, 특히 한정되는 것은 아니지만, 일반적으로 60-130의 범위이다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서는, 필요에 따라서, 발포제, 품 안정제, 가교제 또는 쇄연장제, 착색제, 난연제, 및 산화방지제 등의 보조제를 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 발포제로서는, 물 및/또는 탄산가스가 바람직하다. 발포제로서 할로겐화 탄화수소를 겸용하여 사용할 수도 있다. 할로겐화 탄화수소의 예로는, 엠헤 매틸렌, 트리클로로풀루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 디클로로트리플루오로에탄, 디클로로모노플루오로메탄, 1,1,1,2-테트라프루오로에탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 1,1,3,3-펜타플루오로프로판 및 2,2,4,4,4-펜타플루오로프로판과 같은 통상적인 할로겐화 메탄, 할로겐화 에탄을 포함한다. 발포제는 물이 특히 바람직하다. 물의 사용량은 목적으로 하는 품의 밀도에 따라 변할 수 있지만, 통상 폴리울 100중량부당 0.5중량부 이상이며, 바람직하게는 0.5-8중량부이고, 더욱 바람직하게는 2-5-0.5중량부이다. 물의 양이 0.5중량부보다 적은 경우는 발포비율이 극도로 낮아져서, 저밀도 품을 형성할 수 없다. 반대로, 물의 양이 8중량부 이상인 경우는 발포가 불안정해지고, 디포밍이 생기기 쉬워지며, 그로 인해 품을 형성할 수 없거나 스코치가 생기기 쉽게 되는 등의 문제를 일으킨다.

본 발명에 따르는 방법에서는 필요에 따라서, 품 안정제를 사용할 수 있다. 이 품 안정제는 가령, 통상적인 유기 실리콘계 계면활성제를 본 발명에서 사용할 수 있다. 품 안정제의 사용량은 폴리울 100중량부당 통상 0.1-10중량부의 범위이다.

본 발명에 따르는 방법에서는 필요에 따라서, 가교제 또는 쇄연장제를 사용할 수 있다. 가교제 또는 쇄연장제의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 및 글리세린과 같은 저분자량의 다가 알코올류; 및 에틸렌디아민, 크릴렌디아민 및 매틸렌 비스-오-클로로아닐린 등의 폴리아민을 포함한다. 이 중에서 디에탄올아민, 트리에탄올아민이 바람직하다.

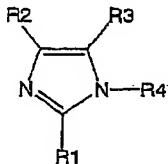
본 발명에 따르는 방법에서는 필요에 따라서, 착색제, 난연제, 산화방지제, 및 그 밖의 통상적인 첨가제 등도 사용할 수 있다. 가령, 난연제로서는, 특히 한정하는 것은 아니지만, 클로로알킬 포스페이트, 디메틸메틸 포스페이트, 폴리머릭 포스페이트, 브롬-인화합물, 유기 브롬화합물, 잎모늄 폴리포스페이트, 디에틸포스페이트, 비스히드록시에틸 포스페이트, 아미노에틸 포스페이트, 네오펜틸프로마이드 아디페이트, 디브

로모프로판올, 디브로모네오펜틸 글리콜, 및 브롬화 폴리에테르 등을 포함한다. 이들 첨가제의 종류, 첨가량은 통상적인 형식과 순서를 벗어나지 않으면서 통상 사용되는 범위에서 충분히 사용할 수 있다.

다음에, 본 발명의 제 3실시예에 대해서 상세하게 설명한다.

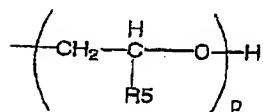
본 발명에 따르는 방법에서 사용되는 촉매는, 분자내에 적어도 하나 이상의 1급 아미노기, 2급 아미노기 또는 히드록시알킬기를 함유하는 것으로, 하기의 화학식 (1) 내지 (6)으로 표시되는 아민 화합물이다.

[화학식 1]



(여기에서, R1, R2, R3는 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기, 히드록시알킬기, 페닐기, 벤질기, 비닐기, 아릴기, 또는 시아노에틸기를 나타내고; R4는 아미노 프로필기, 디메틸아미노프로필기, 또는 하기의 화학식으로 표시되는 치환기를 나타낸다.)

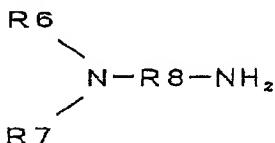
[화학식]



여기에서, R5는 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타내고, p는 1~3의 정수를 나타낸다.)

하기의 화학식 2로 표시되는 화합물:

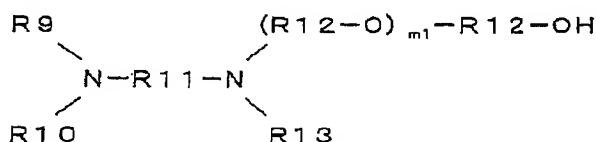
[화학식 2]



(여기에서, R6과 R7은 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기, 디메틸아미노프로필기 또는 디에틸아미노프로필기를 나타내고, R6과 R7은 각각 직접 또는 질소원자 또는 산소원자를 통해서 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있고; R8은 탄소원자수 2~16의 알킬렌기를 나타낸다.)

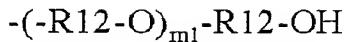
하기의 화학식 3으로 표시되는 화합물:

[화학식 3]



(여기에서, R9와 R10은 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기, 디메틸아미노프로필기 또는 디에틸아미노프로필기를 나타내고, R9와 R10은 직접 또는 질소원자 또는 산소원자를 통해서 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있고; R11은 탄소원자수 3~16의 알킬렌기를 나타내고; R12는 탄소원자수 2~3의 알킬렌기를 나타내고, m_1 은 0~2의 정수를 나타내고; R13은 탄소원자수 1~4의 알킬기 또는 하기의 화학식으로 표시되는 치환기를 나타낸다.)

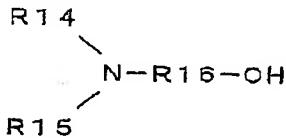
[화학식]



(여기에서, R₁₂와 m₁은 상기와 동일하게 정의된다.)

하기의 화학식 4로 표시되는 화합물:

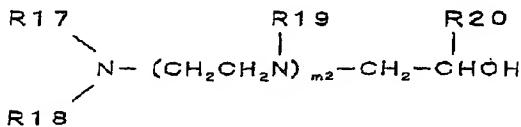
[화학식 4]



(여기에서, R₁₄와 R₁₅는 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기, 디메틸아미노프로필기 또는 디에틸아미노프로필기를 나타내고, R₁₄와 R₁₅는 직접 또는 질소원자 또는 산소원자를 통해서 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있고; R₁₆은 탄소원자수 3~16의 알킬렌기를 나타낸다.)

하기의 화학식 5로 표시되는 화합물:

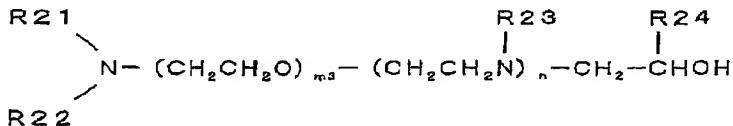
[화학식 5]



(여기에서, R₁₇, R₁₈, 및 R₁₉는 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타내고, R₂₀은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, m₂는 1~3의 정수를 나타낸다.)

또한 하기의 화학식 6으로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종이나 그 이상의 화합물을 사용하고.

[화학식 6]



(여기에서, R₂₁, R₂₂, 및 R₂₃은 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타내고; R₂₄는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고; m₃와 n은 1~3의 정수를 나타낸다.)

분자내에 적어도 하나 이상의 1급 아미노기, 2급 아미노기 또는 히드록시알킬기를 함유하는 아민 화합물은 통상 반응성 촉매로 부르며, 유연 폴리우레탄품의 형성 반응에서 폴리이소시아네이트와 반응함으로써, 수지골격 내로 도입되기 때문에, 우레탄품으로부터의 촉매의 휘발이 억제된다.

본 발명에 따른 방법에 있어서는, 반응성 촉매 중에서도, 상기 화학식 (1) 내지 (6)으로 표시되는 아민 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물을 사용하는 것이 중요하다. 상기의 촉매를 사용함으로써, 우레탄품으로부터의 촉매의 휘발이 크게 억제됨과 동시에, 양호한 통기성이 얻어질 수 없거나, 품의 내부가 빨갛게 변색되는 스코치 현상이 생길 우려가 있다.

반응성 촉매 중에서도, 상기 화학식 (1) 내지 (6)으로 표시되는 아민 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물을 사용하지 않는 경우에는, 얻어지는 품이 디포밍되거나, 양호한 통기성이 얻어질 수 없거나, 품의 내부가 빨갛게 변색되는 스코치 현상이 생길 우려가 있다.

본 발명에 따른 방법에 있어서, 상기 화학식 (1)로 표시되는 이미다졸 화합물의 예로는, 1-(2'-히드록시프로필)-이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-2-메틸이미다졸, 1-(3'-아미노프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(3'-히드록시프로필)-이미다졸 및 1-(3'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸이 있다. 그 중에서도 1-(3'-아미노프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(3'-아미노프로필)-이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-2-메틸이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-2-메틸이미다졸, 및 1-(2'-히드록시에틸)-이미다졸은 높은 촉매활성을 지니며 공업적으로 유리하게 사용된다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서, 상기 화학식 (1)로 표시되는 아민 화합물은, 분자내에 1급 아미노 및 3급 아미노기를 각각 하나 이상 갖는다. 이러한 아민 화합물의 예로는 N,N-디메틸알렌렌디아민, N,N-디메틸프로판디아민, N,N-디메틸부탄디아민, N,N-디메틸펜탄디아민, N,N-디메틸네오펜탄디아민, N,N-디메틸헥산디아민, N,N-디메틸헥사데실디아민, N,N-디에틸에틸렌디아민, N,N-디에틸프로판디아민, 4-아미노-1-디에틸아미노펜탄, N,N-디에틸헥산디아민, N-(아미노에틸)피페리딘, N-(아미노에틸)-N'-메틸피페라진, N-(아미노에틸)프로필, N-(아미노프로필)피페리딘, N-(아미노프로필)프로판디아민, N,N-비스(디메틸아미노프로필)에틸렌디아민, N,N-비스(디메틸아미노프로필)프로판디아민, 및 N,N-비스(디에틸아미노프로필)프로판디아민을 포함한다. 그 중에서도, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디메틸프로판디아민, N,N-디메틸부탄디아민, N,N-디메틸펜탄디아민, N,N-디메틸네오펜탄디아민, N,N-디메틸헥산디아민, N-(아미노에틸)피페리딘, N,N-비스(디메일아미노프로필)에틸렌디아민, 및 N,N-비스(디메틸아미노프로필)프로판디아민은, 그들의 높은 축매반응성으로 인해 더 바람직하다.

본 발명에 따는 방법에 있어서, 상기 화학식 (4)로 표시되는 아민 화합물의 예로는, N,N-디메틸-1-프로판울아민, N,N-디메틸-1-부탄울아민, N,N-디메틸-1-펜타놀아민, N,N-디메틸-1-헥사데칸올아민, N,N-디에틸-1-프로판울아민, N,N-디에틸-1-부탄울아민, N,N-디에틸-1-펜타놀아민, N,N-디에틸-1-헥사놀아민, N,N-디에틸-1-헥사데칸올아민, N,N-디프로필-1-프로판울아민, N,N-디프로필-1-헥사놀아민, N,N-디프로필-1-헥사데칸올아민, 1-프로판울아지리딘, 1-헥사데칸울아지리딘, 1-프로판울피로리딘, 1-헥사놀피로리딘, 1-헥사데칸울피로리딘, 1-프로판울-N-메틸피페라진, 1-헥사데칸울피페라진, 1-프로판울모르풀린, 1-헥사놀모르풀린, 1-헥사데칸울모르풀린, 1-헥사데칸울-1-메틸피페라진, 1-프로판울모르풀린, 1-헥사데칸울모르풀린, 1-디메틸아미노-3-메틸-1-펜타놀, 및 5-디-에틸아미노-3-메틸-1-펜타놀을 포함한다. 그 중에서도, N,N-디메틸-1-헥사놀아민, N,N-디메틸-1-프로판울아민, 1-헥사놀피로리딘, 1-헥사놀피페리딘, 및 1-헥사놀모르풀린은 그들의 높은 촉매반응성으로 인해 더 바람직하다. 또, 상기 화학식 (4)로 표시되고, N,N-디메틸에탄울아민 등의 R160이 단소원자수 20이하의 치환기기를 나타내는 화합물들은 본 발명의 풀리울을 사용해도 양호한 품질 형성을 할 수 없다. 또한, 반응성 촉매이면서 품질로부터의 이행성이 강하고, 심한 악취를 지닌다. 그러므로, 이들 화합물들은 본 발명에 따르는 방법에서 우수한 촉매라고는 얘기할 수 없다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서, 상기 화학식 (5)으로 표시되는 아민 화합물의 예로는, N-(2-히드록시에틸렌트리아민)-N,N',N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민, N-(2-히드록시프로필)-N,N',N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민, N-(2-히드록시부틸)-N,N',N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민, N-(2-히드록시펜닐)-N,N',N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민, N-(2-히드록시에틸)-N,N',N',N',N'-펜타메틸트리에틸렌트리아민, N-(2-히드록시에틸)-N,N',N',N',N'-펜타메틸트리에틸렌트리아민, N-(2-히드록시펜닐)-N,N',N',N',N'-펜타메틸트리에틸렌트리아민, N-(2-히드록시에틸)-N,N',N',N',N'-헥사메틸트리에틸렌트리아민, N-(2-히드록시프로필)-N,N',N',N',N'-헥사메틸트리에틸렌트리아민, 및 N-(2-히드록시에틸)-N,N',N',N',N'-헥사메틸트리에틸렌펜타아민, N-(2-히드록시부틸)-N,N',N',N',N'-헥사메틸트리에틸렌펜타아민, 및 N-(2-히드록시핵실)-N,N',N',N',N'-헥사메틸트리에틸렌펜타아민을 포함한다. 그 중에서도, N-(2-히드록시에틸)-N,N',N',N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민, 및 N-(2-히드록시프로필)-N,N',N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민은 그들의 높은 촉매반응성으로 인해 더 바람직하다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서, 상기 화학식 (6)으로 표시되는 아민 화합물의 예로는 2-((2-(2-(디메틸아미노)에톡시)에틸)메틸아미노)-N-프로판올, 1-((2-(2-(디메틸아미노)에톡시)에틸)메틸아미노)-2-프로판올, 2-((2-(2-(디메틸아미노)에톡시)에틸)메틸아미노)에탄올 및 1-((2-(2-(2-(디메틸아미노)에톡시)에틸)메틸아미노)에탄올, 1-((2-(2-(디메틸아미노)에톡시)에틸)메틸아미노)-2-프로판올은 촉매활성의 관점에서 더 바람직하다.

상기 화학식 (1) 내지 (6)으로 표시되는 아민 화합물은 통상적인 방법으로 용이하게 제조할 수 있다.

상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물은 가령, 상용하는 아미다졸과 아크릴로니트릴을 반응시키고, 다음에 가수분해에 의한 아민화나, 프로필렌 옥시드 또는 에틸렌 옥시드와의 반응 등에 의해 얻어진다.

상기 화학식 (2)으로 표시되는 화합물의 경우, 가령, N,N-디메틸프로판디아민, N,N-디에틸프로판디아민 등을 디메틸아민, 디에틸아민 등과 아크릴로니트릴의 반응으로부터 얻어지는 디아킬아미노프로파이오니트릴의 가수분해반응으로부터 얻어진다. 또한, 비스(디메틸아민프로필)프로판디아민은, 상기 디아킬아미노프로파이오니트릴의 가수분해반응 시의 부산물인 비스(디메틸아민프로필)아민과 아크릴로니트릴과의 반응 생성물을 가수분해 반응시켜 얻는다.

상기 화학식 (3)로 표시되는 화합물은 상술한 바와 같이 상기 화학식 (2)의 아민 화합물에 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드를 부가반응시켜 얻는다.

상기 화학식 (4)로 표시되는 화합물은 상용하는 디올과 디메틸아민 등을 반응시킴으로써 얻어진다.

상기 화학식 (5)로 표시되는 화합물과 상기 화학식 (6)으로 표시되는 화합물은 상용하는 아민류와 알킬렌 옥시드류를 반응시킴으로써 얻어진다.

필요한 경우, 본 발명에 따르는 방법에서 사용되는 촉매는 용매로 헉석한 후에 사용해도 된다. 용매로서는 통상 사용되는 것이면 특히 한정되는 것은 아니다. 용매의 예로는 디프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 및 물을 포함한다.

이들 촉매의 사용량은, 폴리올을 100중량부당, 통상 0.01~5중량부이며, 바람직 하게는 0.05~3중량부이다. 촉매의 사용량이 너무 많으면 폴리우레탄 수지의 생산성은 향상되지만 휘발성 아민의 양도 많아지게 되어 바람직하지 않다. 본 발명의 촉매 조성물은 폴리우레탄 수지원료인 폴리아이소아네이트와 반응하고, 폴리우레탄 수지골격 내에서 고정화된다. 또 고정화된 본 발명의 촉매는 고온에 노출되어도 분해되지 않는다. 그로 인해서 본 발명의 촉매 조성물은 폴리우레탄 수지 중에 끼리아민으로서 존재하지 않아 휘발성 아민이 나오지 않게 된다. 즉, 본 발명의 촉매 조성물을 사용한 폴리우레탄 수지제품에서는 휘발성 아민에 의한 악취, 포강 등의 상술한 여려 가지 문제를 방지할 수 있게 된다. 또한, 본 발명의 촉매를 폴리우레탄 수지의 제조에 사용하면, 폴리우레탄 제품등에서는 풀 표면 상의 셀 건조 반점의 향상과 같은 우수한 성형성을 나타내며, 수지의 경화도 빨라져서 생산성도 향상된다.

본 발명에 따르는 폴리우레탄의 제조방법에서 사용되는 촉매는, 상기 본 발명의 촉매이지만, 본 발명의 기능을 벗어나지 않는 범위내에서 그 밖에 다른 촉매를 겸용하여 사용할 수도 있다. 다른 촉매로는 제 3급 아민과 제 4급 암모늄염과 같은 통상적인 촉매가 있다.

제 3급 아민의 예로는 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸프로필렌디아민, N,N,N',N',N'-펜타메틸디에틸렌트리아민, N,N,N',N',N'-펜타메틸-(3-아미노프로필)에틸디아민, N,N,N',N',N'-펜타메틸디프로필렌트리아민, N,N,N',N'-테트라메틸(4-아미노에틸)트리아민, 1,3,5-트리스(N,N-디메틸아미노프로필)헥사히드로-에스-트리아진, 1,8-디아자비스[5.4.0]운데센-7, 트리에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥사메틸렌디아민, N-메틸-N'-2-(2-디메틸아미노에틸)피페라진, N,N'-디메틸피페라진, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, 1-메틸아미다졸, 1,2-디메틸아미다졸, 1-이소부틸-2-메틸아미다졸, 및 1-디메틸아미노프로필이미다졸을 포함한다.

사용 가능한 제 4급 암모늄염으로는 테트라알킬암모늄 할로겐화물(가령, 테트라알킬암모늄 클로라이드), 테트라알킬암모늄 수산화물(가령, 수산화 테트라알킬암모늄), 테트라알킬암모늄 유기산염(가령, 테트라알킬암모늄 2-에틸헥산산염, 2-히드록시프로필트리메틸암모늄 개미산염, 2-히드록시프로필트리메틸암모늄 2-에틸헥산산염)과 같은 통상적인 제 4급 암모늄염이 있다.

본 발명에 따르는 방법은 주석계 촉매를 사용하지 않는 것을 특징으로 한다. 특히, 본 발명에서 언급되는 바와 같이 주석계 촉매는 스테너스 디아세테이트, 스태너스 디옥토에이트, 스태너스 디울레이에이트, 스태너스 디라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디리우레이트, 디부틸주석 디클로라이드, 및 디옥틸주석 디라우레이트 등의 통상적인 유기 주석 화합물을 의미한다.

본 발명에 따르는 방법은 (전체 폴리올의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 폴리올쇄 내부에 함유하고, 밀단의 2급 애기률 갖는 폴리에테르 폴리올(A)와, 밀단의 (전체 폴리올의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상이 1급 애기인 폴리에테르 폴리올(B)을 결용하여 사용하는 것을 특징으로 한다.

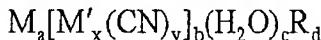
이 폴리에테르 폴리올은 개시제로서 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 및 펜타에리스리톨 등의 다가 알코올류를 사용하고, 여기에 에틸렌 옥시드(이하, EO라 칭함)와 프로필렌 옥시드(이하, PO라 칭함)로 대표되는 일킬렌 옥시드의 부가 중합반응에 의해, 가령, Hanser Publishers사(독일)에 의해 출판된 Gunter Oertel 'Polyurethane Handbook'(1985), 페이지 42-53에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다. PO와 EO의 부가 중합반응의 예로는, (a) PO의 부가중합 후에 EO를 부가 중합하고, 추가로 필요에 따라서 PO와 EO를 부가중합하는 불록 공중합반응과, (b) PO와 EO를 랜덤하게 공중합하는 랜덤반응 후에 추가로 PO를 부가중합하는 공중합반응을 포함한다. 이들 중 어느 방법이라도 사용할 수 있다.

에폭시드 화합물을 부가 중합할 때에, 염기성 촉매를 사용하는 것도 가능하다. 촉매의 투입시기에 대한 예로는,

- (a) 개시제인 다가 알코올류와 동시에 촉매를 첨가하고, 에폭시드 화합물의 부가중합을 행하는 방법; 및
- (b) 개시제인 다가 알코올류와 에폭시드 화합물을 무촉매로 반응시킨 후에 촉매를 첨가하고, 추가로 에폭시드 화합물의 부가중합을 행하는 방법을 포함한다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서, 이들 중 어느 방법을 사용할 수 있다. 염기성 촉매의 예로는 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류금속 화합물, 아민 화합물을 포함한다.

일칼리 금속 화합물과 알칼리 토류금속 화합물의 예로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화바륨 등의 일칼리 금속 또는 일칼리 토류금속의 수산화물; 및 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산투비툼, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 및 탄산바륨 등의 일칼리 금속 또는 일칼리 토류금속의 탄산염을 포함한다. 또한, 탄산수소 칼륨, 탄산수소 나트륨 등의 탄산수소염도 사용이 가능하다. 아민 화합물의 예로는 트리에틸아민, 디메틸에탄올아민, 피리딘, 매틸디메틸아민, 트리-n-프로필아민, 디메틸팔미딜아민, 디메틸옥틸아민, 및 폐녹시아민 등을 포함한다. 또한, 최근에는 하기식



(상기식 중, M은 Zn, Fe, Co, Ni, Al, Sr, Mn, Cr, Cu, Sn 등을 나타내고; M'는 Fe, Co, Cr, Mn, Ni, V 등을 나타내고; R은 유기 배위자이고, 에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 알코올, 아미드 등을 나타내고, a, b, x, y는 각각 금속의 원자가와 배위수에 의해 변하는 자연수를 나타내며, c, d는 배위수에 의해 변하는 정의 수를 나타낸다.)

으로 표시되는 복합금속 시안화합물 복합촉매와, 테트라키스[트리스(디메틸아미노)포스포라닐엔아미노]포스포늄 히드록시 및 테트라키스[트리스(디메틸아미노)포스포라닐엔아미노]포스포늄 메톡시드 등의 포스파제들은 촉매로서 사용할 수 있다. 이들 촉매는 단독 또는 2종 이상 결용하여 사용할 수도 있다.

통상, 상술한 바와 같이, 폴리올을 제조한 후, 후처리하여 사용하는 염기성 촉매를 제거한다. 후처리 방법의 예로는,

(a) (염산, 인산, 유산 등의)무기산, (개미산, 초산, 수산, 호박산, 프탈산, 말레산 등의)유기산, 이산화탄소로부터 선택되는 적어도 1종의 중화재에 의해 중화처리하는 방법;

(b) 이온교환수지에 의해 처리하는 방법; 및

(c) 흡착제에 의해 처리하는 방법을 포함한다.

또한, 물, 폴리올에 불활성인 용매, 또는 물과 용매의 혼합물을 사용하여 폴리올을 정제할 수도 있다.

이들 폴리올 중에서, 글리세린 또는 트리메티올프로판을 개시제로서 사용하고 EO와 PO를 부가하여 제조한 폴리에테르 폴리올이 특히 바람직하다. 그러나, 폴리에테르 폴리올(A)에 있어서, EO와 PO의 부가 위치는 폴리올쇄 중에서 랜덤할 수 있고, 밀단에 대한 부기는 PO만을 허용할 수 있으며, EO와 PO의 부가 비율은 EO가 5중량% 이상이다. 또, 폴리에테르 폴리올(B)의 분자량은 통상 1,500-7,000의 범위이며, 바람직하게는 2,000-5,000의 범위이다. 이것을 수산기값으로 나타내면, 수산기값은 통상 24-112mgKOH/g의 범위이며, 바람직하게는 33-84mgKOH/g의 범위이다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서, 폴리올의 선택은 중요하다. 가령, 글리세린에 PO만을 부가시켜서 얻은 범용적인 폴리올을 사용한 경우에는, 디포밍이 생기거나 통기성이 상당히 악화되는 등의 문제가 발생한다. 또, 본 발명의 촉매를 사용한다 해도, 품의 통기성이 악화되어 양호한 품을 형성할 수 없다.

풀리올로서 본 발명의 폴리에테르 폴리올(A)만을 단독으로 사용한 경우, 저밀도 품을 형성하는 것이 어렵다. 또한, 통상의 아민 촉매를 사용한 경우, 디포밍이 생기거나, 품에 크랙이 생성되거나, 품 표면이 부서져서 벗겨지는 문제가 생겨, 양호한 품을 형성할 수 없는 문제가 있다.

또, 풀리올로서 본 발명의 폴리에테르 폴리올(B)만을 단독으로 사용한 경우, 품 내의 독립기포의 비율이 증가되는 문제가 있다. 그 결과, 품의 통기성이 현저하게 악화되어 품의 수축이 일어날 수도 있다. 더구나 본 발명의 촉매를 사용해도 통기성을 개선하는 것은 어려우며, 그로 인해 양호한 품을 형성할 수 없다.

풀리올로서 본 발명의 폴리에테르 폴리올(A)와 글리세린에 PO만을 부가시켜서 얻은 범용적인 폴리올을 결용해도 디포밍이 생기거나, 통기성이 상당히 악화되는 등의 중대한 문제가 발생한다. 또, 본 발명의 촉매를 사용한다 해도, 품의 통기성이 악화되어 양호한 품을 형성할 수 없다. 마찬가지로, 본 발명의 폴리에테르 폴리올(B)와 글리세린에 PO만을 부가시켜서 얻은 범용적인 폴리올을 결용해도 디포밍이 생기거나 통기성이 상당히 악화되는 등의 중대한 문제가 발생한다. 또한, 본 발명의 촉매를 사용한다 해도, 품의 통기성이

이 악화되어 양호한 품을 형성할 수 없다. 즉, 본 발명의 폴리에테르 폴리올(A)와 폴리에테르 폴리올(B)를 겸용하여 사용함과 동시에, 본 발명의 죽매를 사용함으로써, 주석계 죽매를 사용하지 않고도 양호한 품을 형성하는 것이 가능하게 된다.

본 발명의 폴리에테르 폴리올(A)와 폴리에테르 폴리올(B)의 사용비율은 한정되는 것은 아니지만, 중량%비율로 10/90~90/10, 바람직하게는 20/80~80/20, 더욱 바람직하게는 30/70~70/30이다. 폴리에테르 폴리올(A)의 사용비율이 너무 높으면 크랙이 생기기 쉽게 되고, 품밀도가 증대된다. 반대로, 폴리에테르 폴리올(B)의 사용비율이 너무 높으면 품의 통기성이 악화된다.

또한, 본 발명의 폴리에테르 폴리올(A)와 폴리에테르 폴리올(B)을 겸용하여 사용해도, 본 발명의 죽매 이외의 아민 죽매를 사용한 경우에는, 디포밍이 생기거나, 품에 크랙이 생성되거나, 품 표면이 부서져서 벗겨지는 문제가 생겨, 양호한 품을 형성할 수 없다.

본 발명에서 사용되는 폴리아소시아네이트는, 툴루엔 디이소시아네이트(이하, T미라 청화) 및/또는 그 유도체이다. TMI의 예로는 2,4-툴루엔 디이소시아네이트 및 2,6-툴루엔 디이소시아네이트, 및 그들의 혼합물을 포함한다. TMI의 유도체는 가령, 말단 이소시아네이트 프리폴리머 유도체가 있다. 본 발명의 유연 품의 제조에 있어서, 공업적으로 용이하게 입수 가능한 2,4-툴루엔 디이소시아네이트와 2,6-툴루엔 이소시아네이트의 혼합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서, 이소시아네이트 인덱스(이소시아네이트기/이 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 활성수소기)는, 특히 한정되는 것은 아니지만, 일반적으로 60~130의 범위이다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서는, 필요에 따라서, 발포제, 품 안정제, 가교제 또는 쇄연장제, 착색제, 난연제, 및 산화방지제 등의 보조제를 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 발포제로서는, 물 및/또는 탄산가스가 바람직하다. 발포제로서 할로겐화 탄화수소를 겸용하여 사용할 수도 있다. 할로겐화 탄화수소의 예로는, 염화 메틸렌, 트리클로로플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 디클로로트리플루오로메탄, 디클로로모노플루오로메탄과 같은 통상적인 할로겐화 메탄, 할로겐화 에탄을 포함한다. 발포제는 물이 특히 바람직하다. 물의 사용량은 목적으로 하는 품의 밀도에 따라 변할 수 있지만, 통상 폴리올 100중량부당 0.5중량부 이상이며, 바람직하게는 0.5~8중량부이고, 더욱 바람직하게는 2~5.5중량부이다. 물의 양이 0.5중량부보다 적은 경우는 발포비율이 극도로 낮아져서, 저밀도 품을 형성할 수 없다. 반대로, 물의 양이 8중량부 이상인 경우는 발포가 불안정해지고, 디포밍이 생기기 쉬워지며, 그로 인해 품을 형성할 수 없거나 스코치가 생기기 쉽게 되는 등의 문제를 일으킨다.

본 발명에 따르는 방법에서는 필요에 따라서, 품 안정제를 사용할 수 있다. 이 품 안정제는 통상적인 유기 실리콘계 계면 활성제를 본 발명에서 사용할 수 있다. 품 안정제의 사용량은 폴리올 100중량부당 통상 0.1~10중량부의 범위이다.

본 발명에 따르는 방법에서는 필요에 따라서, 가교제 또는 쇄연장제를 사용할 수 있다. 가교제 또는 쇄연장제의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부坦디올, 및 글리세린과 같은 저분자량의 다가 일코올류; 및 에틸렌디아민, 크릴렌디아민 및 메틸렌 비스-오-클로로아닐린 등의 폴리아민을 포함한다. 이 중에서 디에탄올아민, 트리에탄올아민이 바람직하다.

본 발명에 따르는 방법에서는 필요에 따라서, 착색제, 난연제, 산화방지제, 및 그 밖의 통상적인 첨가제 등도 사용할 수 있다. 가령, 난연제로서는, 특히 한정하는 것은 아니지만, 클로로알킬 포스페이트, 디메틸메틸 포스페이트, 폴리머릭 포스페이트, 브롬-인화합물, 유기 브롬화합물, 암모늄 폴리포스페이트, 디에틸포스페이트, 비스하드록시에틸 포스페이트, 아미노에틸 포스페이트, 네오펜닐프로마이드 아디페이트, 디브로모프로판올, 디브로모네오펜닐 글리콜, 및 브롬화 폴리에테르 등을 포함한다. 이들의 첨가제의 종류, 첨가량은 통상적인 형식과 수순을 벗어나지 않으면서 통상 사용되는 범위에서 충분히 사용할 수 있다.

이하, 실시예와 비교예를 참조하여 본 발명의 제 1실시형태를 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로만 한 정되는 것은 아니다.

조제예 1

글리세린(시약품) 184.0g과 수산화 칼륨(시약품) 4g을 온도계 및 교반기를 장착한 10리터 오토클래브(autoclave)에 넣고 120°C로 가열하였다. 온도를 120°C로 유지하면서, 정량펌프를 사용하여 프로필렌 옥시드(1,890.2g)을 4시간 동안 도입하고, 혼합물을 교반하여 120°C에서 부가증합하였다. 반응온도를 유지하면서 추가로 2시간 동안 반응을 계속하였다. 다음에, 정량펌프를 사용하여, 에틸렌 옥시드 2,035.6g을 5시간 동안 도입하였다. 반응온도를 유지하면서 추가로 3시간 동안 반응을 계속하였다. 다음에, 프로필렌 옥시드 1,890.2g를 정량펌프를 사용하여, 4시간 동안 도입하고, 반응온도를 유지하면서 반응을 2시간 계속하였다. 증합종료 후, 반응 혼합물을 중화, 털수, 여과를 행하여 정제하였다.

얻어진 폴리올은 수산기값 56mg-KOH/g, 점도 485cPs/25°C이고, 에틸렌 옥시드 함량은 35중량% 이었다. 얻어진 폴리올을 '폴리올 A'로 하고, 이하의 실시예 및 비교예에서 사용하였다.

조제예 2

글리세린(시약품) 184.0g과 수산화 칼륨(시약품) 4g을 온도계 및 교반기를 장착한 10리터 오토클래브에 넣고 120°C로 가열하였다. 온도를 120°C로 유지하면서, 정량펌프를 사용하여 프로필렌 옥시드(4,652.8g)을 8시간 동안 도입하고, 혼합물을 교반하여 120°C에서 부가증합하였다. 반응온도를 유지하면서 추가로 2시간 동안 반응을 계속하였다. 다음에, 정량펌프를 사용하여, 에틸렌 옥시드 1,163.2g을 3시간 동안 도입하였다. 반응온도를 유지하면서 추가로 3시간 동안 반응을 계속하였다. 증합종료 후, 반응 혼합물을 중화, 털수, 여과를 행하여 정제하였다. 얻어진 폴리올은 수산기값 56mg-KOH/g, 점도 495cPs/25°C이고, 에틸렌 옥시드 함량은 20중량% 이었다. 얻어진 폴리올을 '폴리올 C'로 하고, 이하의 실시예 및 비교예에서 사용하였다.

실시예 1~5, 비교예 1~13

촉매 및 폴리울을 변화시켜서, 표 1~3에 나타낸 폴리울과 폴리아소시아네이트의 배합(이소시아네이트 인덱스=105)에 의해, 발포제, 품 안정제를 표 1에 나타낸 바와 같이 유연 폴리우레탄품의 조정을 행하였다. 유연 폴리우레탄품의 반응성(크림(cream) 타임 및 라이즈(rise) 타임), 품 성형물의 물성(밀도 및 통기성)을 측정 및 평가하였다. 그 평가결과를 표 1~3에 나타냈다.

발포조건

원료액의 온도: $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$

교반속도: 3,000rpm(5초 동안)

몰드: 알루미늄제 박스(크기: $25 \times 25 \times 25\text{cm}$)

몰드 온도: 45°C

발포후 45°C 로 유지하면서 1시간 동안 가열 하에 경화를 행하였다.

측정항목

다음 항목을 측정하였다.

반응성:

크림 타임: 포밍의 개시 시간(초)

라이즈 타임: 품의 발포 최대높이에 도달한 시간(초)

품의 밀도:

품의 중심부로부터 $20 \times 20 \times 20\text{cm}$ 의 크기를 갖는 시험편의 밀도를 측정(kg/m^3)

품의 통기성:

Dow Air Flow Apparatus를 사용하였다.

성형성의 평가:

품 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 거의 없다

2: 작다

3: 중간

4: 크다

5: 매우 크다

표면 취성의 평가:

품 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 전혀 벗겨지지 않음

2: 약간 벗겨짐

3: 중간

4: 많이 벗겨짐

5: 표면으로부터 1cm 이상의 깊이까지 벗겨짐.

[표 1]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1
포뮬레이션(중량부)						
폴리울 A ¹⁾	100	100	100	100	100	
폴리울 B ²⁾						100
이소시아네이트 ³⁾	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9
DMIZ ⁴⁾	0.7					0.7
NMZ ⁵⁾		0.75				
IBIZ ⁶⁾			0.8			
2HIMIZ ⁷⁾				0.8		
APIZ ⁸⁾					0.9	

물	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
품 안정제 ⁹⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX	105	105	105	105	105	105
반응성(초)						
크림 타임	9	9	9	9	9	10
라이즈 타임	111	108	105	100	102	113
품의 물성						
코어밀도(kg/m^3)	25.1	25.5	25.4	25.3	25.9	28.5
성형성 ¹⁰⁾	1	1	1	1	1	2
표면 취성 ¹¹⁾	1	1	1	1	1	1
통기성(ft^3/min)	3.5	3.0	2.8	3.4	3.1	0.4

주:

1) 폴리에테르 폴리올 A: 글리세린과 에틸렌 옥시드를 반응시킨 후, 계속해서 프로필렌 옥시드를 반응시켜서 합성한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 비율=35%, 말단의 프로필렌 옥시드 비율=100%

2) 폴리에테르 폴리올 B: 글리세린에 프로필렌 옥시드만을 부가중합하여 조제한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올(산요 화성사제의 GP3000)

3) T-80: 일본 폴리우레탄사제의 톨루엔 디이소시아네이트

4) 1,2-디메틸이미다졸의 70wt% 에틸렌 글리콜 용액(도소(주)제의 TOYOCAT-DM70)

5) 1-메틸이미다졸(시약품)

6) 1-이소부틸-2-메틸이미다졸(가즈자이 케미칼사제)

7) 1-하드록시프로필-2-메틸이미다졸(합성품)

8) 1-아미노프로필-2-메틸이미다졸(합성품)

9) 일본 유니카사제의 실리콘 품 안정제

10) 성형성의 평가:

품 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5단계로 분류하였다.

1: 거의 없다

2: 작다

3: 중간

4: 크다

5: 매우 크다

11) 표면 취성의 평가:

품 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 전혀 벗겨지지 않음

2: 약간 벗겨짐

3: 중간

4: 많이 벗겨짐

5: 표면으로부터 1cm이상의 깊이까지 벗겨짐.

[표 2]

	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7
포뮬레이션(중량부)						
폴리올 A ¹⁾		100	100	100		
폴리올 B ²⁾					100	
폴리올 C ³⁾						100

이소시아네이트 ⁴⁾	59.9	28.4	91.4	59.9	59.9	59.9
DMIZ ⁵⁾	0.7	0.7	0.7			0.7
TEOA-L33 ⁶⁾				0.55	0.55	0.55
물	5.0	1.9	8.1	5.0	5.0	5.0
폼 안정제 ⁷⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX	105	105	105	105	105	105
반응성(초)						
크림 타임	8	9	13	15	18	12
라이즈 타임	100	102	89	108	115	105
폼의 물성						
코어밀도(kg/m ³)	22.8	33.5	디포밍	24.2	29.2	수축
성형성 ⁸⁾	1	2	-	3	4	-
표면 취성 ⁹⁾	1	1	-	3	5	-
통기성(ft ³ /min)	<0.1	0.5	-	2.0	1.0	-

주:

- 1) 폴리에테르 폴리올 A: 글리세린과 에틸렌 옥시드를 반응시킨 후, 계속해서 프로필렌 옥시드를 반응시켜서 합성한. 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=35%, 말단의 프로필렌 옥시드 비율=100%
- 2) 폴리에테르 폴리올 B: 글리세린에 프로필렌 옥시드만을 부가중합하여 조제한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올(산요 화성사제의 GP3000)
- 3) 폴리에테르 폴리올 C: 글리세린과 프로필렌 옥시드를 반응시킨 후, 에틸렌 옥시드를 반응시켜서 합성한. 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=20%, 말단의 프로필렌 옥시드 비율=60%
- 4) T-80: 일본 폴리우레탄사제의 톨루엔 디이소시아네이트
- 5) 1,2-디메틸이미다졸의 70wt% 에틸렌 글리콜 용액(도소(주)제의 TOYOCAT-DM70)
- 6) 트리에틸렌디아민의 33.3wt% 디프로필렌 글리콜 용액(도소(주)사의 TEOA-L33)
- 7) 일본 유니카사제의 실리콘 폼 안정제
- 8) 성형성의 평가:

폼 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5단계로 분류하였다.

- 1: 거의 없다
- 2: 작다
- 3: 중간
- 4: 크다
- 5: 매우 크다

9) 표면 취성의 평가:

폼 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

- 1: 전혀 벗겨지지 않음
- 2: 약간 벗겨짐
- 3: 중간
- 4: 많이 벗겨짐
- 5: 표면으로부터 1cm이상의 깊이까지 벗겨짐.

[표 3]

	비교예8	비교예9	비교예10	비교예11	비교예12	비교예13
포뮬레이션(중량부)						
폴리올 A ¹⁾	100	100	100	100	100	100

이소시아네이트 ²⁾	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9
MR ³⁾	0.4					
NP ⁴⁾		0.4				
DMEA ⁵⁾			1.0			
DBU ⁶⁾				0.56		
TRC ⁷⁾					1.1	
K15 ⁸⁾						1.1
물	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
폼 안정제 ⁹⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX	105	105	105	105	105	105
반응성(초)						
크림 타임	13	13	9	15	11	11
라이즈 타임	101	109	98	110	148	108
폼의 물성						
코어밀도(kg/m ³)	24.9	26.3	29.2	24.3	24.3	24.5
성형성 ¹⁰⁾	3	3	4	2	2	1
표면 취성 ¹¹⁾	5	5	5	5	5	3
통기성(ft ³ /min)	1.6	1.8	1.0	0.8	1.5	1.3

주:

1) 폴리에테르 폴리올 A:글리세린과 에틸렌 옥시드를 반응시킨 후, 계속해서 프로필렌 옥시드를 반응시켜서 합성한. 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=35%. 말단의 프로필렌 옥시드 비율=100%

2) T-80:일본 폴리우레탄사제의 톨루엔 디이소시아네이트

3) 테트라메틸헥사메틸렌디아민(도소(주)제의 TOYOCAT-MR)

4) 1-(디메틸아미노)-4-메틸피페라진(도소(주)제의 TOYOCAT-NP)

5) N,N-디메틸아미노에탄올(시약품)

6) 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7(시약품)

7) 1,3,5-트리스(N,N-디메틸아미노프로필)헥사히드로-S-트리아진(시약품)

8) 포타슘 2-에틸헥사노에이트의 15wt% 디에틸렌 글리콜 용액(시약품)

9) 일본 유니카사제의 실리콘 폼 안정제

10) 성형성의 평가:

폼 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5단계로 분류하였다.

1: 거의 없다

2: 작다

3: 중간

4: 크다

5: 매우 크다

11) 표면 취성의 평가:

폼 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 전혀 벗겨지지 않음

2: 약간 벗겨짐

3: 중간

4: 많이 벗겨짐

5: 표면으로부터 1cm이상의 깊이까지 벗겨짐.

표 1-3으로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따르면, 성형성이 좋고, 표면의 취성도 발견되지 않으며, 높은 통기성을 갖는 우레탄 품이 얻어지는 것을 알 수 있다.

이와는 반대로, 비교예 1 및 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 축매를 사용해도 본 발명의 폴리올을 사용하지 않은 경우, 통기성이 나쁘고, 밀도도 무거운 우레탄 품이 얻어짐으로써, 시장의 요구에 적합하지 않은 것을 알 수 있다.

비교예 3 및 4에 나타낸 바와 같이, 물의 양이 2pbw이하인 경우, 특히 고밀도의 품이 형성되거나, 물의 양이 극도로 높을 경우는 품의 형성이 불안정하며, 그로 인해 디포밍이 생길 수 있다. 즉, 물의 양은 폴리올 100중량부당 2~8중량부의 양으로 사용되는 것이 중요하다.

비교예 5와 6에 나타난 바와 같이, 본 발명의 축매 이외의 다른 축매를 사용한 경우, 폴리올 A 또는 B만의 사용으로 우수한 우레탄 품을 얻을 수 없다.

또, 비교예 7로부터 명백한 바와 같이, 폴리올 C가 사용되면 수축의 수축의 문제가 발생한다.

또, 비교예 8~13에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 축매 이외의 다른 축매를 사용한 경우, 성형성이 나쁘고, 표면이 상당히 부서지기 쉬운 우레탄 품이 얻어짐으로써, 시장의 요구에 적합하지 않다.

이하, 다음의 실시예와 비교예를 참조하여 본 발명의 제 2실시형태에 대해서 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

조제예 3

폴리에테르 폴리올(A)의 조제

글리세린(시약품) 184.0g과 수산화 칼륨(시약품) 4g을 온도계 및 교반기를 장착한 10리터 오토클래브에 넣고 120°C로 가열하였다. 온도를 120°C로 유지하면서, 정량펌프를 사용하여 프로필렌 옥시드 (2,442.7g)를 4시간 동안 도입하고, 혼합물을 교반하여 120°C에서 부가증합하였다. 반응온도를 유지하면서 추가로 2시간 동안 반응을 계속하였다. 다음에, 정량펌프를 사용하여, 에틸렌 옥시드 930.6g을 5시간 동안 도입하였다. 반응온도를 유지하면서 추가로 3시간 동안 반응을 계속하였다. 다음에, 프로필렌 옥시드 2,442.7g를 정량펌프를 사용하여, 4시간 동안 도입하고, 반응온도를 유지하면서 반응을 2시간 계속하였다. 증합증료 후, 반응 혼합물을 중화, 탈수, 어과를 행하여 정제하였다. 얻어진 폴리올은 수산기값 56mg-KOH/g, 점도 485cPs/25°C이고, 에틸렌 옥시드 함량은 16중량% 이었다. NMR분석결과, 폴리올쇄 말단에서 1급 애기는 발견되지 않았으나, 그들 모두에서 2급 애기가 발견되었다. 그러므로, 얻어진 폴리올을 '폴리올 (A)'로 하고, 이하의 실시예 및 비교예에서 사용하였다.

조제예 4

폴리에테르 폴리올(B)의 조제

글리세린(시약품) 184.0g과 수산화 칼륨(시약품) 4g을 온도계 및 교반기를 장착한 10리터 오토클래브에 넣고 120°C로 가열하였다. 온도를 120°C로 유지하면서, 정량펌프를 사용하여 프로필렌 옥시드 (4,303.8g)를 8시간 동안 도입하고, 혼합물을 교반하여 120°C에서 부가증합하였다. 반응온도를 유지하면서 추가로 2시간 동안 반응을 계속하였다. 다음에, 정량펌프를 사용하여, 에틸렌 옥시드 1,512.2g을 3시간 동안 도입하였다. 반응온도를 유지하면서 추가로 3시간 동안 반응을 계속하였다. 중합증료 후, 반응 혼합물을 중화, 탈수, 어과를 행하여 정제하였다. 얻어진 폴리올은 수산기값 56mg-KOH/g, 점도 495cPs/25°C 이었다. NMR분석결과, 폴리올쇄 말단에서 1급 애기의 비율은 72.5몰% 이었다. 그러므로, 얻어진 폴리올을 '폴리올 (B)'로 하고, 이하의 실시예 및 비교예에서 사용하였다.

실시예 6~14, 비교예 14~26

축매 및 폴리올을 변화시켜서, 표 4~7에 나타낸 폴리올과 폴리이소시아네이트의 배합(이소시아네이트 인덱스=105)에 의해, 발포제, 품 안정제를 표 4에 나타낸 바와 같이 유연 폴리우레탄 품의 조성을 행하였다. 유연 폴리우레탄 품의 반응성(크림 타임 및 라이즈 타임), 품 성형률의 물성(밀도 및 통기성)을 측정 및 평가하였다. 그 평가결과를 표 4~7에 나타냈다.

발포조건

원료액의 온도: $25 \pm 1^\circ\text{C}$

교반속도: 3,000rpm(5초 동안)

물드: 알루미늄재 박스(크기: 25 × 25 × 25cm)

물드 온도: 45°C

발포후 45°C로 유지하면서 1시간 동안 가열 하에 경화를 행하였다.

측정항목

다음 항목을 측정하였다.

반응성:

크림 타임: 포밍의 개시시간(초)

라이즈 타임: 품의 발포 최대높이에 도달한 시간(초)

품의 밀도:

품의 중심부로부터 20 × 20 × 20cm의 크기를 갖는 시험편의 밀도를 측정(kg/m^3)

품의 통기성:

Dow Air Flow Apparatus를 사용하였다.

성형성의 평가:

폼 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 거의 없다

2: 작다

3: 중간

4: 크다

5: 매우 크다

표면 취성의 평가:

폼 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 전혀 벗겨지지 않음

2: 약간 벗겨짐

3: 중간

4: 많이 벗겨짐

5: 표면으로부터 1cm이상의 깊이까지 벗겨짐.

[표 4]

	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	비교예11
포뮬레이션(중량부)						
폴리울 (A) ¹⁾	40	40	40	40	40	40
풀라울 (B) ²⁾	60	60	60	60	60	60
이소시아네이트 ³⁾	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9
DMIZ ⁴⁾	0.45					
NMZ ⁵⁾		0.45				
IBIZ ⁶⁾			0.5			
TEOA-L33 ⁷⁾				0.4		
TEOA-L33/ET ⁸⁾					0.32/0.04	
TEOA-L33/ET ⁹⁾						0.32/0.04
풀	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
폼 안정제 ¹⁰⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX	105	105	105	105	105	105
반응성(초)						
크림 타임	8	8	8	11	10	10
라이즈 타임	116	110	109	100	102	105
폼의 물성						
코어밀도(kg/m ³)	22.5	22.9	23.0	22.1	21.5	21.9
성형성 ¹⁰⁾	1	1	1	1	1	2
표면 취성 ¹¹⁾	1	1	1	1	1	1
통기성(ft ³ /min)	3.0	2.8	2.5	1.0	1.2	1.2

주:

1) 폴리에테르 폴리울 (A): 글리세린에 에틸렌 옥시드를 반응시킨 후, 계속해서 프로필렌 옥시드를 반응시켜서 합성한. 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리울. 에틸렌 옥시드 비율=16%, 말단의 2급 OH 비율=100%

2) 폴리에테르 폴리올 (B): 글리세린과 프로필렌 옥시드를 반응시킨 후, 에틸렌 옥시드를 반응시켜서 합성한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=20%, 말단의 1급 OH 비율=72.5%

3) T-80: 일본 폴리우레탄사제의 톨루엔 디이소시아네이트

4) 1,2-디메틸아미다졸의 70wt% 에틸렌 글리콜 용액(도소(주)제의 TOYOCAT-DM70)

5) 1-메틸이미다졸(시약품)

6) 1-이소부틸-2-메틸이미다졸(가즈자이 케미칼사제)

7) 트리에틸렌디아민의 33.3wt% 디프로필렌 글리콜 용액(도소(주)제의 TEDA-L33)

8) 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르(도소(주)제의 TOYOCAT-ET)

9) N,N,N',N'-펜타메틸디에틸렌트리아민(도소(주)제의 TOYOCAT-DT)

10) 일본 유니카사제의 실리콘 품 안정제

11) 성형성의 평가:

품 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5단계로 분류하였다.

1: 거의 없다

2: 작다

3: 중간

4: 크다

5: 매우 크다

12) 표면 취성의 평가:

품 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 전혀 벗겨지지 않음

2: 약간 벗겨짐

3: 중간

4: 많이 벗겨짐

5: 표면으로부터 1cm이상의 깊이까지 벗겨짐.

[표 5]

	실시예12	실시예13	실시예14	비교예14	비교예15	비교예16
포뮬레이션(중량부)						
폴리올 (A) ¹⁾	40	40	40	100		
폴리올 (B) ²⁾	60	60	60		100	
폴리올 (C) ³⁾						100
이소시아네이트 ⁴⁾	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9
NP ⁵⁾	0.4					
NP/ET ⁶⁾		0.32/0.04				
NP/DT ⁷⁾			0.32/0.04			
DMIZ ⁸⁾				0.45	0.45	0.45
물	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
품 안정제 ⁹⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX	105	105	105	105	105	105
반응성(초)						
크림 타임	11	10	10	11	9	12
라이즈 타임	96	90	92	124	420	126
품의 물성						
코어밀도(kg/m ³)	21.6	20.8	20.9	25.3	22.8	28.7
성형성 ¹⁰⁾	1	1	1	1	1	2

표면 취성 ¹⁾	1	1	1	1	1	1
용기성(ft ³ /min)	1.2	1.5	1.4	3.1	≤ 0.1	0.4

주:

1) 폴리에테르 폴리올 (A): 글리세린에 에틸렌 옥시드를 반응시킨 후, 계속해서 프로필렌 옥시드를 반응시켜서 합성한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=16%, 밀단의 2급 OH 비율=100%

2) 폴리에테르 폴리올 (B): 글리세린과 프로필렌 옥시드를 반응시킨 후, 에틸렌 옥시드를 반응시켜서 합성한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=20%, 밀단의 1급 OH 비율=72.5%

3) 폴리에테르 폴리올 (C): 글리세린에 프로필렌 옥시드만을 부가중합하여 조제한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. (산요 화성사제의 GP3000)

4) T-80: 일본 폴리우레탄사제의 톨루엔 디이소시아네이트

5) 1-(디메틸아미노)-4-메틸파페라진(도소(주)제의 TOYOCAT-NP)

6) 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르(도소(주)제의 TOYOCAT-ET)

7) N,N,N',N'-펜타메틸디에틸렌트리아민(도소(주)제의 TOVOCAT-OT)

8) 1,2-디메틸아미다졸의 70wt% 에틸렌 글리콜 용액(도소(주)사의 TOYOCAT-DM70)

9) 일본 유니카사제의 실리콘 품 안정제

10) 성형성의 평가:

품 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5단계로 분류하였다.

1: 거의 없다

2: 작다

3: 중간

4: 크다

5: 매우 크다

11) 표면 취성의 평가:

품 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 전혀 벗겨지지 않음

2: 약간 벗겨짐

3: 중간

4: 많이 벗겨짐

5: 표면으로부터 1cm이상의 깊이까지 벗겨짐.

[표 6]

	비교예17	비교예18	비교예19	비교예20	비교예21	비교예22
포뮬레이션(중량부)						
폴리올 (A) ¹⁾	100			40	40	40
폴리올 (B) ²⁾		100		60	60	60
폴리올 (C) ³⁾			100			100
이소시아네이트 ⁴⁾	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9
TEDA-L33 ^{5)/ ET⁶⁾}	0.32/0.04	0.32/0.04	0.32/0.04			
DMEA ⁷⁾				0.6		
TRC ⁸⁾					0.6	
DBO ⁹⁾						1.0
물	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
품 안정제 ¹⁰⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX	105	105	105	105	105	105

반응성(초)						
크림 타임	11	9	12	10	12	11
라이즈 타임	108	100	108	105	108	111
품의 물성						
코어밀도(kg/m^3)	22.9	21.3	23.5	21.4	수축	수축
성형성 ¹¹⁾	3	1	3	3	-	-
표면 취성 ¹²⁾	5	1	5	2	-	-
동기성(ft^3/min)	1.8	0.1	0.2	2.1	-	-

주:

- 1) 폴리에테르 폴리올 (A): 글리세린에 에틸렌 옥시드를 반응시킨 후, 계속해서 프로필렌 옥시드를 반응시켜서 합성한. 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=16%, 밀단의 2급 OH 비율=100%
- 2) 폴리에테르 폴리올 (B): 글리세린과 프로필렌 옥시드를 반응시킨 후, 에틸렌 옥시드를 반응시켜서 합성한. 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=20%, 밀단의 1급 OH 비율=72.5%
- 3) 폴리에테르 폴리올 (C): 글리세린에 프로필렌 옥시드만을 부가중합하여 조제한. 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올(산요 화성사제의 GP3000)
- 4) T-80: 일본 폴리우레탄사제의 룰루엔 디이소시아네이트
- 5) 트리에틸렌디아민의 33.3wt% 디프로필렌 글리콜 용액(도소(주)제의 TEDA-L33)
- 6) 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르(도소(주)제의 TOYOCAT-ET)
- 7) N,N-디메틸아미노에탄올(시약품)
- 8) 1,8-디아자비시클로[5.4.0]윤데센-7(시약품)
- 9) 1,3,5-트리스(N,N-디메틸아미노프로필)헥사히드로-에스-트리아진(시약품)
- 10) 일본 유니카사제의 실리콘 품 안정제
- 11) 성형성의 평가:

품 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5단계로 분류하였다.

- 1: 거의 없다
- 2: 작다
- 3: 중간
- 4: 크다
- 5: 매우 크다

11) 표면 취성의 평가:

품 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

- 1: 전혀 벗겨지지 않음
- 2: 약간 벗겨짐
- 3: 중간
- 4: 많이 벗겨짐
- 5: 표면으로부터 1cm이상의 깊이까지 벗겨짐.

[표 7]

	비교예23	비교예24	비교예25	비교예26
포뮬레이션(중량부)				
폴리올 (A) ¹⁾	40	40	40	40
폴리올 (B) ²⁾	60	60	60	60
이소시아네이트 ³⁾	59.9	59.9	59.9	59.9
MR ⁴⁾	0.35			

NMP ⁵⁾		1.5		
NEM ⁶⁾			2.0	
DB ⁷⁾				1.6
물	5.0	5.0	5.0	5.0
폼 안정제 ⁸⁾	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX	105	105	105	105
반응성(조)				
크립 타임	10	7	8	10
라이즈 타임	105	103	113	112
폼의 물성				
코어밀도(kg/m ³)	23.5	24.3	24.6	23.4
성형성 ¹¹⁾	2	5	5	3
표면 취성 ¹²⁾	1	5	5	2
통기성(ft ³ /min)	0.5	-	-	1.8

주:

1) 폴리에테르 폴리울 (A): 글리세린에 에틸렌 옥시드를 반응시킨 후, 계속해서 프로필렌 옥시드를 반응시켜서 합성한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리울. 에틸렌 옥시드 비율=16%, 말단의 2급 OH 비율=100%

2) 폴리에테르 폴리울 (B): 글리세린과 프로필렌 옥시드를 반응시킨 후, 에틸렌 옥시드를 반응시켜서 합성한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리울. 에틸렌 옥시드 비율=20%, 말단의 1급 OH 비율=72.5%

3) T-80: 일본 폴리우레탄사제의 톨루엔 디이소시아네이트

4) N,N,N',N'-테트라에틸헥사메틸렌디아민(도소(주)제의 TOYOCAT-MR)

5) N-메틸페페라진(시약품)

6) N-에틸모르풀린(시약품)

7) 디메틸벤질아민(시약품)

8) 일본 유니카사제의 실리콘 폼 안정제

9) 성형성의 평가:

폼 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5단계로 분류하였다.

1: 거의 없다

2: 작다

3: 중간

4: 크다

5: 매우 크다

10) 표면 취성의 평가:

폼 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 전혀 벗겨지지 않음

2: 약간 벗겨짐

3: 중간

4: 많이 벗겨짐

5: 표면으로부터 1cm이상의 깊이까지 벗겨짐.

표 4-7로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따르면, 성형성이 좋고, 표면의 취성도 발견되지 않으며, 높은 통기성을 갖는 우레탄 폼이 얻어지는 것을 알 수 있다. 이와는 반대로, 비교에 14-16에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 축매를 사용해도 본 발명의 혼합 폴리울을 사용하지 않은 경우, 통기성이 나쁘고, 밀도도 무거운 우레탄 폼이 얻어짐으로써, 시장의 요구에 적합하지 않은 것을 알 수 있다. 또한, 비교에 17-26에 나타난 바와 같이, 본 발명의 축매 이외의 다른 축매를 사용한 경우에는 성형성이 나쁘고, 표면이 상당히 부서지기 쉬운 우레탄 폼이 얻어짐으로써, 시장의 요구에 적합하지 않은 것을 알 수 있다.

이하, 다음의 실시예와 비교예를 참조하여 본 발명의 제 3실시형태에 대해서 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

조제예 5

폴리에테르 폴리올(A)의 조제

글리세린(시약품) 184.0g과 수산화 칼륨(시약품) 4g을 온도계 및 교반기를 장착한 10리터 오토클래브에 넣고 120°C로 가열하였다. 온도를 120°C로 유지하면서, 정량펌프를 사용하여 프로필렌 옥시드 (2,442.7g)을 4시간 동안 도입하고, 혼합물을 교반하여 120°C에서 부가중합하였다. 반응온도를 유지하면서 추가로 2시간 동안 반응을 계속하였다. 다음에, 정량펌프를 사용하여, 에틸렌 옥시드 930.6g을 5시간 동안 도입하였다. 반응온도를 유지하면서 추가로 3시간 동안 반응을 계속하였다. 다음에, 정량펌프를 사용하여 프로필렌 옥시드 2,442.7g을 4시간 동안 도입하고, 반응온도를 유지하면서 반응을 2시간 계속하였다. 중합종료 후, 반응 혼합물을 중화, 달수, 여과를 행하여 정제하였다. 얻어진 폴리올은 수산기값 56mg-KOH/g, 점도 485cPs/25°C이었다. NMR분석결과, 폴리올쇄 말단에서 1급 애기는 발견되지 않았으나, 그들 모두에서 2급 애기가 발견되었다. 그러므로, 얻어진 폴리올을 '폴리올(A)'로 하고, 이하의 실시예 및 비교예에서 사용하였다.

조제예 6

폴리에테르 폴리올(B)의 조제

글리세린(시약품) 184.0g과 수산화 칼륨(시약품) 4g을 온도계 및 교반기를 장착한 10리터 오토클래브에 넣고 120°C로 가열하였다. 온도를 120°C로 유지하면서, 정량펌프를 사용하여 프로필렌 옥시드 (4,303.8g)을 8시간 동안 도입하고, 혼합물을 교반하여 120°C에서 부가중합하였다. 반응온도를 유지하면서 추가로 2시간 동안 반응을 계속하였다. 다음에, 정량펌프를 사용하여, 에틸렌 옥시드 1,512.2g을 3시간 동안 도입하였다. 반응온도를 유지하면서 추가로 3시간 동안 반응을 계속하였다. 중합종료 후, 반응 혼합물을 중화, 달수, 여과를 행하여 정제하였다. 얻어진 폴리올은 수산기값 56mg-KOH/g, 점도 495cPs/25°C이었다. NMR분석결과, 폴리올쇄 말단에서 1급 애기의 비율은 72.5%이었다. 그러므로, 얻어진 폴리올을 '폴리올(B)'로 하고, 이하의 실시예 및 비교예에서 사용하였다.

조제예 7

1-히드록시프로필-2-메틸이미다졸의 조제

2-메틸이미다졸(시약품) 82.1g과 메탄올 200g을 온도계 및 교반기를 장착한 1리터 오토클래브에 넣고 질소 치환을 행한 후에, 교반하면서 100°C로 가열하였다. 온도를 100°C로 유지하면서, 정량펌프를 사용하여 프로필렌 옥시드 (58.1g)을 1시간 동안 도입하고, 혼합물을 교반하여 120°C에서 부가중합하였다. 프로필렌 옥시드를 도입한 후, 반응온도를 120°C로 가열 유지하면서 추가로 2시간 동안 반응을 계속하였다. 반응종료 후, 반응 혼합물에 증류조작을 행해 목적물인 1-히드록시프로필-2-메틸이미다졸 121.2g을 얻었다. 증류 조건은 210°C/1.1kPa이었다. 얻어진 아민 촉매를 'Cat-A'로 하고, 이하의 실시예 및 비교예에서 사용하였다.

조제예 8

N,N-디메틸-N',N'-비스(2-히드록시프로필)프로판디아민의 조제

N,N-디메틸프로판디아민(시약품) 204.4g을 온도계 및 교반기를 장착한 1리터 오토클래브에 넣고 질소 치환을 행한 후에, 교반하면서 175°C로 가열하였다. 온도를 175°C로 유지하면서, 정량펌프를 사용하여 프로필렌 옥시드 (240.6g)을 3시간 동안 도입하고, 혼합물을 교반하여 175°C에서 부가중합하였다. 반응온도를 175°C로 가열 유지하면서 추가로 2시간 동안 반응을 계속하였다. 반응 종료후, 반응 혼합물에 증류조작을 행해 목적물인 N,N-디메틸-N',N'-비스(2-히드록시프로필)프로판디아민 430.2g을 얻었다. 감압후, 에버퍼레이터에 의해 저비등물을 도핑시켜서 'Cat-C'로 하고, 이하의 실시예 및 비교예에서 사용하였다.

조제예 9

N-(2-히드록시프로필)-N,N',N',N'-테트라메틸렌트리아민의 조제

디에닐렌트리아민(도소(주)사제) 103.2g을 온도계 및 온도계 및 교반기를 장착한 1리터 오토클래브에 넣고 질소 치환을 행한 후에, 교반하면서 80°C로 가열하였다. 온도를 80°C로 유지하면서, 정량펌프를 사용하여 프로필렌 옥시드 (28.1g)을 1시간 동안 도입하고, 혼합물을 교반하여 80°C에서 부가중합하였다. 반응온도를 80°C로 가열 유지하면서 추가로 2시간 동안 반응을 계속하였다. 반응종료 후, 반응 혼합물에 증류조작을 행해 목적물인 N-(2-히드록시프로필)-디에닐렌트리아민 75.2g을 얻었다. 얻어진 N-(2-히드록시프로필)-디에닐렌트리아민 75.2g과 순수 100g 및 촉매인 R-Ni4g을 온도계 및 교반기를 장착한 1리터 오토클래브에 넣고, 질소 치환을 행한 후, 교반하면서 130°C로 가열하였다. 온도를 130°C로 유지하면서, 정량펌프를 사용하여 37% 포르밀린 수용액 151.6g을 2시간에 동안 도입하고, 혼합물을 교반하여 130°C에서 부가중합하였다. 반응온도를 130°C로 가열 유지하면서 추가로 2시간 동안 반응을 계속하였다. 반응종료 후, 혼합물에 증류조작을 행해 목적물인 N-(2-히드록시프로필)-N,N',N',N'-테트라메틸디메틸렌트리아민 91.2g을 얻었다. 증류 조건은 155°C/3.6kPa이었다. 얻어진 아민 촉매를 'Cat-E'로 하고, 이하의 실시예 및 비교예에서 사용하였다.

실시예 15-20, 비교예 27~48

촉매 및 폴리올을 변화시켜서, 표 8-12에 나타낸 폴리올과 폴리이소시아네이트의 배합(이소시아네이트 인덱스=105)에 의해, 발포제, 폼 안정제를 각 표에 나타낸 비와 같이 유연 폴리우레탄폼의 조성을 행하였다. 유연 폴리우레탄폼의 반응성(크림 타임 및 라이즈 타임), 및 폼 성형물의 물성(밀도 및 통기성)을 측정 및 평가하였다. 그 평가결과를 표 8-12에 나타냈다.

조제에 있어서, 우레판 폼은 이하의 발포조건으로 조제하였다.

발포조건

원료액의 온도: $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$

교반속도: 3,000rpm(5초 동안)

몰드: 알루미늄제 박스(크기: $25 \times 25 \times 25\text{cm}$)

몰드 온도: 45°C

발포후 45°C 로 유지하면서 1시간 동안 가열 하에 경화를 행하였다.

측정항목

다음 항목을 측정하였다.

반응성:

크림 타임: 포밍의 개시시간(초)

라이즈 타임: 품의 발포 최대높이에 도달한 시간(초)

품의 밀도:

품의 중심부로부터 $20 \times 20 \times 20\text{cm}$ 의 크기를 갖는 시험편의 밀도를 측정(kg/m^3)

품의 통기성:

Dow Air Flow Apparatus를 사용하였다.

성형성의 평가:

품 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 거의 없다

2: 작다

3: 중간

4: 크다

5: 매우 크다

표면 취성의 평가:

품 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 전혀 벗겨지지 않음

2: 약간 벗겨짐

3: 중간

4: 많이 벗겨짐

5: 표면으로부터 1cm 이상의 깊이까지 벗겨짐.

아민 촉매의 휘발량:

품으로부터 휘발하는 아민 촉매량을 응축시키는 DIN 75201-G의 방법을 따라서 정량하였다. 즉, 품 코어 밀도를 측정한 품으로부터 $5 \times 5 \times 1\text{cm}$ 크기의 품을 5장 절단하여 500mL 의 평탄 바닥 분리형 플라스크에 넣고서 알루미늄 호일로 감싼다. 다음에, 공극부에 냉각수가 흐르도록 개조한 분리형 플라스크의 뒷덮개를 500mL 평탄 바닥 분리형 플라스크에 넣고서 릴리프로 고정하였다. 이 용기를 100°C 의 오일 중탕에서 48시간 동안 침적하였다. 48시간 후에 알루미늄 호일에 부착된 아민 촉매에 메탄올을 훌려보내고 가스 크로마토그래피로 정량하였다. 정량값은 품 1g 당의 아민 촉매(μg)로 나타낸다.

품의 악취:

품 코어 밀도를 측정한 품으로부터 $5 \times 5 \times 5\text{cm}$ 크기의 품을 절단하여 마요네즈병 속에 넣고 덮개로 덮은 후에, 10명의 모니터에게 그 품의 냄새를 말게해서 악취의 강도를 측정하였다.

A: 거의 악취가 없음

B: 약간 악취가 있음

C: 악취가 있음

D: 강한 악취가 있음

[표 8]

	실시예15	실시예16	실시예17	실시예18	실시예19	실시예20
포뮬레이션(중량부)						

폴리올 (A) ¹⁾	60	60	60	60	60	60
폴리올 (B) ²⁾	40	40	40	40	40	40
이소시아네이트 ³⁾	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9
Cat-A ⁴⁾	0.8					
Cat-B ⁵⁾		0.6				
Cat-C ⁶⁾			1.0			
Cat-D ⁷⁾				0.8		
Cat-D/Cat-E ⁸⁾					0.4/0.18	
Cat-E/Cat-F ⁹⁾						0.4/0.15
율	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
폼 안정제 ¹⁰⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX	105	105	105	105	105	105
반응성(초)						
크림 타임	9	9	9	9	9	9
라이즈 타임	98	105	110	107	103	105
폼의 물성						
코어밀도(kg/m ³)	22.5	23.0	22.6	21.5	21.2	21.3
성형성 ¹¹⁾	1	1	1	1	1	1
표면 취성 ¹²⁾	1	1	1	1	1	1
통기성(ft ³ /min)	2.6	1.0	1.0	1.0	1.3	1.6
아민 촉매의 휘발량(µg/g)	≤ 1	≤ 1	≤ 1	120	60	90
폼의 악취 ¹³⁾	A	A	A	A	A	A

주:

1) 폴리에테르 폴리올 (A): 글리세린에 에틸렌 옥시드를 반응시킨 후, 계속해서 프로필렌 옥시드를 반응시켜서 합성한. 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=16%, 말단의 2급 OH 비율=100%

2) 폴리에테르 폴리올 (B): 글리세린과 프로필렌 옥시드를 반응시킨 후, 에틸렌 옥시드를 반응시켜서 합성한. 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=20%. 말단의 1급 OH 비율=72.5%

3) T-80: 일본 폴리우레탄사제의 톨루엔 디이소시아네이트

4) Cat-A: 1-히드록시프로필-2-메틸이미다졸(합성 품)

5) Cat-B: N,N-디메틸프로판디아민(시약품. 관동화학 주식회사제)

6) Cat-C: N,N-디메틸-N',N'-비스(2-히드록시프로필)프로판디아민(합성 품)

7) Cat-D: N,N-디메틸-1-헥사놀아민(시약품. 동경화성 주식회사제)

8) Cat-E: N-(2-히드록시프로필)-N,N',N',N''-테트라메틸디메틸렌트리아민(합성 품)

9) Cat-F: 2-(2-(2-(디메틸아미노)에톡시)에틸)메틸아미노)에탄올)(현츠만 (Huntsman) 사제의 Texacat-ZF10)

10) 일본 유니카사제의 실리콘 품 안정제 L580

11) 성형성의 평가:

폼 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5단계로 분류하였다.

1: 거의 없다

2: 작다

3: 중간

4: 크다

5: 매우 크다

12) 표면 취성의 평가:

품 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

- 1: 전혀 벗겨지지 않음
 - 2: 약간 벗겨짐
 - 3: 중간
 - 4: 많이 벗겨짐
 - 5: 표면으로부터 1cm이상의 깊이까지 벗겨짐.
- 13) 품의 악취:
- A:거의 악취가 없음
 B:약간 악취가 있음
 C:악취가 있음
 D:강한 악취가 있음

[표 9]

	비교예27	비교예28	비교예29	비교예30	비교예31	비교예32
포뮬레이션(중량부)						
폴리올 (A) ¹⁾	100			100		
폴리올 (B) ²⁾		100			100	
폴리올 (C) ³⁾			100			100
이소시아네이트 ⁴⁾	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9
Cat-A ⁵⁾	0.8	0.8	0.8			
Cat-B ⁶⁾				0.6	0.6	0.6
물	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
품 안정제 ⁷⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX	105	105	105	105	105	105
반응성(초)						
크림 타임	9	8	12	9	8	12
라이즈 타임	100	98	110	105	100	118
품의 물성						
코어밀도(kg/m ³) ⁸⁾	25.3	21.2	25.8	24.6	21.3	26.5
성형성 ⁹⁾	1	1	3	3	1	3
표면 취성 ¹⁰⁾	1	1	2	3	1	3
종기성(ft ³ /min) ¹¹⁾	3.4	0.3	0.2	1.3	≤0.1	≤0.1
아민 총매의 휘발량(μg/g)	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1
품의 악취 ¹⁰⁾	A	A	A	A	A	A

주:

1) 폴리에테르 폴리올 (A): 글리세린에 에틸렌 옥시드를 반응시킨 후, 계속해서 프로필렌 옥시드를 반응시켜서 합성한. 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=16%, 밀단의 2급 OH 비율=100%

2) 폴리에테르 폴리올 (B): 글리세린과 프로필렌 옥시드를 반응시킨 후, 에틸렌 옥시드를 반응시켜서 합성한. 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=20%. 밀단의 1급 OH 비율=72.5%

3) 폴리에테르 폴리올 (C): 글리세린에 프로필렌 옥시드만을 부가증합하여 조제한. 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. (산요 화성사제의 GP3000)

4) T-80: 일본 폴리우레탄사제의 톨루엔 디이소시아네이트

5) 1-히드록시프로필-2-메틸이미다졸(합성품)

6) N,N-디메틸프로판디아민(시약품. 관동화학공업 주식회사제)

7) 일본 유니카사제의 실리콘 품 안정제 L580

8) 성형성의 평가:

품 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5단계로 분류하였다.

1: 거의 없다

2: 작다

3: 중간

4: 크다

5: 매우 크다

9) 표면 취성의 평가:

품 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 전혀 벗겨지지 않음

2: 약간 벗겨짐

3: 중간

4: 많이 벗겨짐

5: 표면으로부터 1cm이상의 깊이까지 벗겨짐.

10) 품의 악취:

A: 거의 악취가 없음

B: 약간 악취가 있음

C: 악취가 있음

D: 강한 악취가 있음

[표 10]

	비교예33	비교예34	비교예35	비교예36	비교예37	비교예38
포뮬레이션(중량부)						
폴리울 (A) ¹⁾	100			100		
풀리울 (B) ²⁾		100			100	
풀리울 (C) ³⁾			100			100
이소시아네이트 ⁴⁾	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9
Cat-C ⁵⁾	1.0	1.0	1.0			
Cat-D ⁶⁾				0.8	0.8	0.8
辱	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
품 안정제 ⁷⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX	105	105	105	105	105	105
반응성(초)						
크림 타임	9	8	12	9	8	12
라이즈 타임	100	98	110	105	100	118
품의 물성						
코어밀도(kg/m ³)	23.9	21.4	24.6	24.6	21.3	26.5
성형성 ⁸⁾	3	1	3	3	1	3
표면 취성 ⁹⁾	3	1	4	3	1	4
동기성(ft ³ /min)	1.9	0.1	0.2	1.5	≤0.1	≤0.1
아민 촉매의 휘발량(μg/g)	≤1	≤1	≤1	123	125	120
품의 악취 ¹⁰⁾	A	A	A	A	A	A

주:

1) 폴리에테르 폴리올 (A): 글리세린에 에틸렌 옥시드를 반응시킨 후, 계속해서 프로필렌 옥시드를 반응시켜서 합성한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=16%, 말단의 2급 OH 비율=100%

2) 폴리에테르 폴리올 (B): 글리세린과 프로필렌 옥시드를 반응시킨 후, 에틸렌 옥시드를 반응시켜서 합성한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=20%, 말단의 1급 OH 비율=72.5%

3) 폴리에테르 폴리올 (C): 글리세린에 프로필렌 옥시드만을 부가중합하여 조제한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. (산요 화성 사제의 GP3000)

3) T-80: 일본 폴리우레탄사제의 톨루엔 디이소시아네이트

5) N,N-디메틸-N',N'-비스(2-히드록시프로필)프로판디아민(합성품)

6) N,N-디메틸-1-헥사놀아민(시약품. 동경화성 주식회사제)

7) 일본 유니카사제의 실리콘 품 안정제 L580

8) 성형성의 평가:

품 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5단계로 분류하였다.

1: 거의 없다

2: 작다

3: 중간

4: 크다

5: 매우 크다

9) 표면 취성의 평가:

품 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 전혀 벗겨지지 않음

2: 약간 벗겨짐

3: 중간

4: 많이 벗겨짐

5: 표면으로부터 1mm이상의 깊이까지 벗겨짐.

10) 품의 악취:

A: 거의 악취가 없음

B: 약간 악취가 있음

C: 악취가 있음

D: 강한 악취가 있음

[표 11]

	비교예39	비교예40	비교예41	비교예42	비교예43	비교예44
포뮬레이션(종량부)						
폴리올 (A) ¹⁾	100			100		
폴리올 (B) ²⁾		100			100	
폴리올 (C) ³⁾			100			100
이소시아네이트 ⁴⁾	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9
Cat-C ⁵⁾	0.4	0.4	0.4	0.4		
Cat-D ⁶⁾	0.18	0.18	0.18			
Cat-E ⁷⁾				0.15	0.15	0.15
물	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
품 안정제 ⁸⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX	105	105	105	105	105	105
반응성(초)						
크림 타입	9	8	10	9	8	10

라이즈 타임	105	98	110	106	97	111
품의 물성						
코어밀도(kg/m^3)	23.2	20.4	24.6	23.3	20.2	25.1
성형성 ⁹⁾	3	1	3	3	1	3
표면 취성 ¹⁰⁾	3	1	4	3	1	4
증기설(ft^3/min)	2.3	≤ 0.1	0.1	2.4	≤ 0.1	0.1
아민 측정의 휘발량($\mu\text{g/g}$)	62	60	60	88	93	95
품의 악취 ¹¹⁾	A	A	A	A	A	A

주:

- 1) 폴리에테르 폴리올 (A): 글리세린에 에틸렌 옥시드를 반응시킨 후, 계속해서 프로필렌 옥시드를 반응시켜서 합성한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=16%, 말단의 2급 OH 비율=100%
- 2) 폴리에테르 폴리올 (B): 글리세린과 프로필렌 옥시드를 반응시킨 후, 에틸렌 옥시드를 반응시켜서 합성한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=20%, 말단의 1급 OH 비율=72.5%
- 3) 폴리에테르 폴리올 (C): 글리세린에 프로필렌 옥시드만을 부가증합하여 조제한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. (산요 화성 사제의 GP3000)
- 4) T-80: 일본 폴리우레탄사제의 톨루엔 디이소시아네이트
- 5) N,N-디메틸-1-헥사놀아민(시약품, 동경화성 주식회사제)
- 6) N-(2-히드록시프로필)-N,N',N',N''-테트라메틸디메틸렌트리아민(합성품)
- 7) 2-((2-(2-(디메틸아미노)에톡시)에틸)메틸아미노)에탄올(현초만(Huntsman사제의 Texacat-ZF10))
- 8) 일본 유니카사제의 실리콘 품 안경제 L580
- 9) 성형성의 평가:

품 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5단계로 분류하였다.

1: 거의 없다

2: 작다

3: 중간

4: 크다

5: 매우 크다

10) 표면 취성의 평가:

품 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 전혀 벗겨지지 않음

2: 약간 벗겨짐

3: 중간

4: 많이 벗겨짐

5: 표면으로부터 1cm이상의 깊이까지 벗겨짐.

11) 품의 악취:

A: 거의 악취가 없음

B: 약간 악취가 있음

C: 악취가 있음

D: 강한 악취가 있음

[표 12]

	비교예45	비교예46	비교예47	비교예48
포뮬레이션(중량부)				
폴리올 (A) ¹⁾	60	60	60	60

폴리올 (B) ²⁾	40	40	40	40
이소시아네이트 ³⁾	59.9	59.9	59.9	59.9
Cat-G ⁴⁾	0.6			
Cat-H ⁵⁾		0.6		
Cat-I ⁶⁾			0.4	
Cat-J ⁷⁾				2.0
율	5.0	5.0	5.0	5.0
폼 안정제 ⁸⁾	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX	105	105	105	105
반응성(초)				
크럼 타임	9	9	12	9
라이즈 타임	100	105	105	115
폼의 윤성				
코어 밀도(kg/m ³)	23.2	22.8	22.9	24.9
성형성 ⁹⁾	2	2	1	5
표면 취성 ¹⁰⁾	3	2	1	5
종기성(ft ³ /min)	1.9	0.3	1.1	-
아민 촉매의 휘발량(µg/g)	1260	1400	1180	
폼의 악취 ¹¹⁾	B	C	C	D

주:

1) 폴리에테르 폴리올 (A): 글리세린에 에틸렌 옥시드를 반응시킨 후, 계속해서 프로필렌 옥시드를 반응시켜서 합성한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸렌 옥시드 비율=16%, 말단의 2급 OH 비율=100%

2) 폴리에테르 폴리올 (B): 글리세린과 프로필렌 옥시드를 반응시킨 후, 에틸렌 옥시드를 반응시켜서 합성한, 수산기값 56mg-KOH/g의 폴리에테르 폴리올. 에틸엔 옥시드 비율=20%, 말단의 1급 OH 비율=72.5%

3) T-80: 일본 폴리우레탄사제의 헐루엔 디이소시아네이트

4) N,N-디메틸에탄올아민(시약품, 관동화학 주식회사제)

5) N,N,N-트리메틸-N'-히드록시에틸-에틸렌디아민(도소(주)제의 TOYOCAT-RX5)

6) 트리에틸렌디아민의 33.3wt% 디프로필렌 글리콜 용액(도소(주)의 TEDA-L33)

7) N-에틸 모르풀린(관동화학 주식회사제의 시약품)

8) 일본 유니카사제의 실리콘 폼 안정제 L580

9) 성형성의 평가:

폼 내부의 크랙의 크기를 관찰하고, 다음의 5단계로 분류하였다.

1: 거의 없다

2: 작다

3: 중간

4: 크다

5: 매우 크다

10) 표면 취성의 평가:

폼 표면의 상태를 관찰하고, 또 손으로 만져보아 어느 정도 표면이 벗겨져 떨어지는지(표면 취성)를 다음의 5등급에 따라 순위를 분류하였다.

1: 전혀 벗겨지지 않음

2: 약간 벗겨짐

3: 중간

4: 많이 벗겨짐

5: 표면으로부터 1cm이상의 깊이까지 벗겨짐.

1) 품의 악취:

A:거의 악취가 없음

B:약간 악취가 있음

C:악취가 있음

D:강한 악취가 있음

표 8-12로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따르면, 성형성이 좋고, 표면의 취성도 발견되지 않으며, 높은 통기성을 갖는 우레탄 품이 얻어지는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 촉매를 사용함으로써, 아민 촉매의 휘발성이 극히 적고, 품의 악취도 줄어드는 것을 알 수 있다.

이와는 반대로, 비교에 27~44에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 촉매를 사용해도 본 발명의 혼합 폴리올을 사용하지 않은 경우, 통기성이 나쁘고, 밀도도 무거운 우레탄 품이 얻어짐으로써, 시장의 요구에 적합하지 않은 것을 알 수 있다. 또한, 비교에 45~46에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 촉매 이외의 다른 반응성 아민 촉매를 사용한 경우에는 성형성이 나쁘고, 표면이 상당히 부서지기 쉬운 우레탄 품이 얻어짐으로써, 스코치 문제가 발생하는 경우도 있다. 또, 반응성 아민 촉매를 사용해도, 얻어지는 품으로부터 아민 촉매가 휘발하며, 품 자체의 악취가 발생한다. 따라서, 이들 우레탄 품은 시장의 요구에 적합하지 않은 품이 된다.

또한, 비교에 47~48에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 촉매 이외의 다른 비반응성 아민 촉매를 사용한 경우에, 품으로부터의 아민 촉매의 휘발성이 커지며, 품 자체의 악취가 있으므로, 시장의 요구에 적합하지 않은 품이 된다.

발명의 효과

유연 우레탄 품의 제조방법에 있어서, 본 발명의 처방을 사용함으로써, 주석계 촉매를 사용하지 않고도, 성형성이 좋고, 통기성이 높은 품을 형성하는 것이 가능하게 된다.

본 발명에 의해 얻어지는 유연 우레탄 품에는 독성이 높은 촉매가 포함되지 않기 때문에, 안심하고 사용할 수 있다. 또, 본 발명의 촉매는 프리미스 중에도 보존 안정성이 좋으며, 종래의 주석계 촉매를 사용하는 처방으로 곤란하였던 정기보존이 가능하게 되었다.

또한, 본 발명의 세번째 실시형태에서 사용하는 아민 촉매는 반응성 촉매이며, 악취문제나 포김문제, 그 밖에 재료의 오염 문제 등을 해결하는 것이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

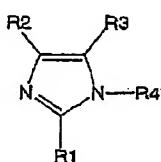
폴리올과 폴리이소시아네이트를 촉매의 존재하에 반응시켜서 유연 폴리우레탄품을 제조하는 방법에 있어서,

(1) 폴리올로서, (전체 폴리올의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 쇠의 내부에 함유하고 말단은 2급 애기로 봉쇄된 폴리에테르 폴리올을 사용하고,

(2) 폴리이소시아네이트로서, 톨루엔 디이소시아네이트 및/또는 그 유도체를 사용하고,

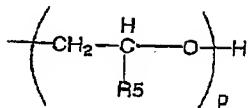
(3) 촉매로서, 하기의 화학식으로 표시되는 이미다졸 화합물로부터 선택된 1종 또는 2종이나 그 이상의 화합물을 사용하며.

[화학식]



(여기에서, R1, R2, R3는 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 일킬기, 히드록시메틸기 또는 페닐기를 나타내고; R4는 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 일킬기, 아미노프로필기, 디메틸아미노프로필기, 벤질기, 비닐기, 아릴기, 벤질기, 페닐기, 시아노에틸기 또는 하기의 화학식으로 표시되는 관능기를 나타내며,

【화학식】



(여기에서, R5는 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타내고, p는 1~3의 정수를 나타낸다.). 주석계 촉매를 사용하지 않는 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄품의 제조방법.

청구항 2

폴리올과 폴리이소시아네이트를 촉매의 존재하에 반응시켜서 유연 폴리우레탄품을 제조하는 방법에 있어서,

(1) 폴리올로서, (전체 폴리올의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 쇠의 내부에 함유하고 말단은 2급 애기로 봉쇄된 폴리에테르 폴리올을 사용하고,

(2) 폴리이소시아네이트로서, 폴리엔 디이소시아네이트 및/또는 그 유도체를 사용하고,

(3) 촉매로서, 1,2-디메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1-n-부틸-2-메틸이미다졸, 1-이소부틸-2-메틸이미다졸, 1-(3'-디메틸아미노프로필)-이미다졸, 1-(3'-아미노프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(3'-아미노프로필)-이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-2-메틸이미다졸 및 1-(2'-히드록시에틸)-이미다졸로 구성된 군에서 선택된 적어도 1종 또는 2종이나 그 이상의 화합물을 사용하며, 주석계 촉매를 사용하지 않는 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄품의 제조방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 폴리에테르 폴리올은 33~84mg-KOH/g의 수산기값을 갖는 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄품의 제조방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 폴리올과 폴리이소시아네이트는 촉매 및 발포제의 존재하에 반응하는 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄품의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 발포제는 물이고, 그의 양이 폴리올 100중량부당 2~8중량부인 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄품의 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서, 발포제는 이산화탄소인 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄품의 제조방법.

청구항 7

폴리올과 폴리이소시아네이트를 촉매와 발포제의 존재하에 반응시켜서 유연 폴리우레탄품을 제조하는 방법에 있어서,

(1) 폴리올로서, (전체 폴리올의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 쇠의 내부에 함유하고, 말단은 2급 애기로 봉쇄되고 또한 33~84mg-KOH/g의 수산기값을 갖는 폴리에테르 폴리올을 사용하고,

(2) 폴리이소시아네이트로서, 폴리엔 디이소시아네이트 및/또는 그 유도체를 사용하고,

(3) 촉매로서, 1,2-디메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1-n-부틸-2-메틸이미다졸, 1-이소부틸-2-메틸이미다졸, 1-(3'-디메틸아미노프로필)-이미다졸, 1-(3'-아미노프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(3'-아미노프로필)-이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-2-메틸이미다졸 및 1-(2'-히드록시에틸)-이미다졸로 구성된 군에서 선택된 적어도 1종 또는 2종이나 그 이상의 이미다졸 화합물을 사용하며, 주석계 촉매를 사용하지 않고,

(4) 발포제로서 물을 사용하고 그의 양이 폴리올 100중량부당 2~8중량부인 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄품의 제조방법.

청구항 8

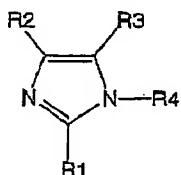
폴리올과 폴리이소시아네이트를 촉매의 존재하에 반응시켜서 유연 폴리우레탄폼을 제조하는 방법에 있어서,

(1) 폴리올로서, (전체 폴리올의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 폴리올쇄의 내부에 함유하고 밀단은 2급 애기로 봉쇄된 폴리에테르 폴리올(A)와, (전체 폴리올의 중량에 대해) 폴리올쇄 밀단의 적어도 5중량% 이상이 1급 애기인 폴리에테르 폴리올(B)를 겸용하여 사용하고,

(2) 폴리이소시아네이트로서, 톨루엔 디이소시아네이트 및/또는 그 유도체를 사용하고.

(3) 촉매로서, 하기의 화학식으로 표시되는 이미다졸 화합물, 트리에틸렌디아민 및 N-메틸-N'-(2-디메틸아미노에틸)피페라진으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종이나 그 이상을 사용하며.

[화학식]



(여기에서, R1, R2, R3는 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고; R4는 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기, 벤질기, 비닐기, 아릴기, 페닐기, 시아노에틸기를 나타낸다.).

(4) 주석계 촉매를 사용하지 않는 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄폼의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 폴리에테르 폴리올(A)와 폴리에테르 폴리올(B)는 각각 33~84mg-KOH/g의 수산기값을 갖는 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄폼의 제조방법.

청구항 10

제 8항 또는 9항에 있어서, 폴리에테르 폴리올(B)에 대한 폴리에테르 폴리올(A)의 비율은 중량비를 기초로 10/90-90/10인 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄폼의 제조방법.

청구항 11

폴리올과 폴리이소시아네이트를 촉매의 존재하에 반응시켜서 유연 폴리우레탄폼을 제조하는 방법에 있어서,

(1) 폴리올로서, (전체 폴리올의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 폴리올쇄의 내부에 함유하고 밀단은 2급 애기로 봉쇄된 폴리에테르 폴리올(A)와, (전체 폴리올의 중량에 대해) 폴리올쇄 밀단의 적어도 5중량% 이상이 1급 애기인 폴리에테르 폴리올(B)를 겸용하여 사용하고,

(2) 폴리이소시아네이트로서, 톨루엔 디이소시아네이트 및/또는 그 유도체를 사용하고.

(3) 1,2-디메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1-n-부틸-2-메틸이미다졸, 및 1-이소부틸-2-메틸이미다졸로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 그 이상의 이미다졸 화합물이 촉매로 사용되며.

(4) 주석계 촉매를 사용하지 않는 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄폼의 제조방법.

청구항 12

제 8항 내지 11항 중 어느 한 항에 있어서, 발포제, 품 안정제, 가교제 또는 쇄연장제, 착색제, 난연제 (flame retardant) 및 산화 방지제로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 또는 2종이나 그 이상의 보조제의 추가적인 존재하에 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄폼의 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 발포제는 물이고, 그의 양이 폴리올 100중량부당 0.5~8중량부인 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄폼의 제조방법.

청구항 14

제 12항에 있어서, 발포제는 이산화탄소인 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄품의 제조방법.

청구항 15

폴리올과 폴리이소시아네이트를 축매 및 발포제의 존재하에 반응시켜서 유연 폴리우레탄품을 제조하는 방법에 있어서.

(1) 폴리올로서, (전체 폴리올의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 폴리올쇄의 내부에 함유하고 말단은 2급 애기로 봉쇄된 폴리에테르 폴리올(A)와, (전체 폴리올의 중량에 대해) 폴리올쇄 말단의 적어도 5중량%이상이 1급 애기인 폴리에테르 폴리올(B)를 겸용하여 사용하되, 폴리에테르 폴리올(B)에 대한 폴리에테르 폴리올(A)의 비율이 중량비를 기초로 10/90-90/10 이고,

(2) 폴리이소시아네이트로서, 툴루엔 디이소시아네이트 및/또는 그 유도체를 사용하고,

(3) 축매로서, 1,2-디메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1-n-부틸-2-메틸이미다졸, 트리에틸렌디아민 및 N-메틸-N'-(2-디메틸아미노에틸)피페라진으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종이나 그 이상을 사용하며, 주식계 축매를 사용하지 않고

(4) 발포제로서 물을 사용하고 그의 양이 폴리올 100중량부당 0.5-8중량부인 것을 특징으로 하는는 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄품의 제조방법.

청구항 16

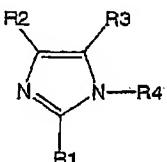
폴리올과 폴리이소시아네이트를 축매의 존재하에 반응시켜서 유연 폴리우레탄품을 제조하는 방법에 있어서.

(1) 폴리올로서, (전체 폴리올의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상의 옥시에틸렌기를 폴리올쇄의 내부에 함유하고 말단은 2급 애기로 봉쇄된 폴리에테르 폴리올(A)와, (전체 폴리올의 중량에 대해) 폴리올쇄 말단의 적어도 5중량%이상이 1급 애기인 폴리에테르 폴리올(B)를 겸용하여 사용하고,

(2) 폴리이소시아네이트로서, 툴루엔 디이소시아네이트 및/또는 그 유도체를 사용하고,

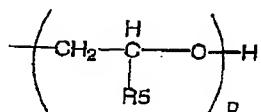
(3) 축매로서, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



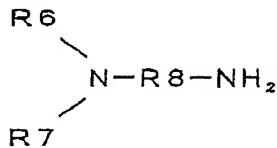
(여기에서, R1, R2, R3는 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 일킬기, 히드록시일킬기, 페닐기, 벤질기, 비닐기, 알릴기, 또는 시아노에틸기를 나타내고; R4는 아미노 프로필기, 디메틸아미노프로필기, 또는 하기의 화학식으로 표시되는 치환기를 나타내며.

[화학식]



여기에서, R5는 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 일킬기를 나타내고, p는 1~3의 정수를 나타낸다.)
하기의 화학식 2로 표시되는 화합물:

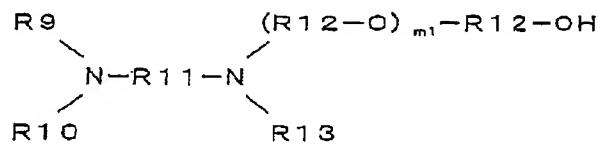
[화학식 2]



(여기에서, R6과 R7은 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기, 디메틸아미노프로필기 또는 디에틸아미노프로필기를 나타내고, R6과 R7은 각각 직접 또는 질소원자 또는 산소원자를 통해서 결합하여 환 구조를 형성할 수 있고: R8은 탄소원자수 2~16의 알킬렌기를 나타낸다.)

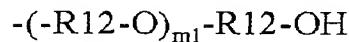
하기의 화학식 3으로 표시되는 화합물:

[화학식 3]



(여기에서, R9와 R10은 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기, 디메틸아미노프로필기 또는 디에틸아미노프로필기를 나타내고, R9와 R10은 직접 또는 질소원자 또는 산소원자를 통해서 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있고: R11은 탄소원자수 3~16의 알킬렌기를 나타내고: R12는 탄소원자수 2~3의 알킬렌기를 나타내고, m1은 0~2의 정수를 나타내고: R13은 탄소원자수 1~4의 알킬기 또는 하기의 화학식으로 표시되는 치환기를 나타내며.

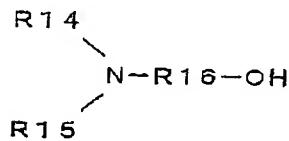
[화학식]



여기에서, R12와 m1은 상기와 동일하게 정의된다.)

하기의 화학식 4로 표시되는 화합물:

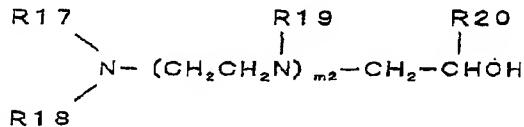
[화학식 4]



(여기에서, R14와 R15는 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기, 디메틸아미노프로필기 또는 디에틸아미노프로필기를 나타내고, R14와 R15는 직접 또는 질소원자 또는 산소원자를 통해서 결합하여 환 구조를 형성할 수 있고: R16은 탄소원자수 3~16의 알킬렌기를 나타낸다.)

하기의 화학식 5로 표시되는 화합물:

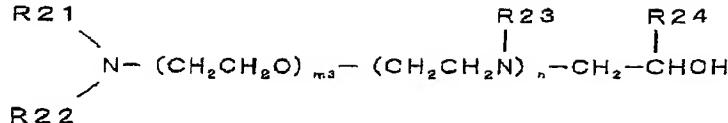
[화학식 5]



(여기에서, R17, R18, 및 R19는 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타내고, R20은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, m2는 1~3의 정수를 나타낸다.)

또한 하기의 화학식 6으로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종이나 그 이상의 화합물을 사용하고.

[화학식 6]



(여기에서, R21, R22, 및 R23은 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타내고; R24는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고; m과 n은 1~3의 정수를 나타낸다.)

(4) 주석계 촉매를 사용하지 않는 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄폼의 제조방법.

첨구항 17

폴리울과 폴리이소시아네이트를 촉매의 존재하에 반응시켜서 유연 폴리우레탄폼을 제조하는 방법에 있어서,

(1) 풀리울로서. (전체 풀리울의 중량에 대해) 항유하고 밀단은 2급 애기로 봉쇄된 풀리아이터드의 적어도 5중량% 이상의 육시에틸렌기를 풀리울쇄의 내부에 풀리울(와)애. (전체 풀리울의 중량에 대해) 풀리울쇄 밀단 풀리울(8)를 겪을 위하여 사용하고.

(2) 풀리이소시아네이트론서. 풀론엔 디이소시아네이트 릴/또는 그 유도체를 사용하고

(3) 1-(3'-아미노프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(3'-아미노프로필)-이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-2-메틸이미다졸, N,N'-디메틸프로판디아민, N,N-디메틸-N,N'-비스(히드록시에틸)프로판디아민, N,N-디메틸-N,N'-비스(2-히드록시프로필)프로판디아민, N,N-디메틸-1-헥사시클로아민, N-(2-히드록시프로필)-N,N',N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민, 2-((2-(2-디-메틸아미노에톡시)에틸)-메틸아미노)-에탄올, 및 1-((2-(2-디-메틸아미노)-에톡시)-에틸)-메틸아미노)-2-프로판울로 구성된 원으로부터 선택된 1종 또는 그 이상의 화합물을 물에 용매로써 사용하여.

(4) 주석계 측매를 사용하지 않는 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄품의 제조방법.

정구함 18

제 16항 또는 17항에 있어서, 폴리에테르 폴리올(A)와 폴리에테르 폴리올(B)는 각각 33~84mg-KOH/g의 수산기값을 갖는 것을 특징으로 하는 유연폴리우레탄폼의 제조방법.

청구항 19

제 16항 내지 18항 중 어느 한 항에 있어서. 폴리에테르 폴리올(B)에 대한 폴리에테르 폴리올(A)의 비율은 중량비율을 기초로 10/90-90/10인 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄품의 제조방법.

청구항 20

제 16항 내지 19항 중 어느 한 항에 있어서. 발포제, 품안정제, 가교제 또는 쇄연장제, 착색제, 난연제 및 산화방지제로 구성된 군으로부터 선택령 1종 또는 2종이나 그 이상의 추가적인 보조제의 존재 하에 반응을 실시하는 것을 특장으로 하는 유연 플리우레탄폼의 제조방법.

첨구항 21

제 20항에 있어서, 발포제는 물이고, 그의 양이 폴리올 100중량부당 0.5~8중량부인 것을 특징으로 하는 유연폴리우레탄폼의 제조방법.

첨구항 22

제 20항에 있어서, 밤푸제는 이산화탄소인 것을 특징으로 하는 음역 폴리온레타놀의 제조방법

첨구학 23

제 16항 내지 22항 중 어느 한 항에 있어서, 유연 폴리우레탄폼은 유연 슬랩폼 또는 유연 핫 몰드폼(hot mold foam)의 겉을 틀진으로 하는 유연 폴리우레탄폼의 재조반법

청구항 24

폴리울과 폴리이소시아네이트를 촉매의 존재하에 반응시켜서 유연 폴리우레탄폼을 제조하는 방법에 있어서.

(1) 폴리울로서, (전체 폴리울의 중량에 대해) 적어도 5중량% 이상의 육시에틸렌기를 폴리울쇄의 내부에 함유하고 말단은 2급 애기로 봉쇄된 폴리에테르 폴리울(A)와, (전체 폴리울의 중량에 대해) 폴리울쇄 말단의 적어도 5중량%이상이 1급 애기인 폴리에테르 폴리울(B)를 결합하여 사용하되, 폴리에테르 폴리울(B)에 대한 폴리에테르 폴리울(A)의 비율이 중량비를 기초로 10/90-90/10이고.

(2) 폴리이소시아네이트로서, 톨루엔 디이소시아네이트 및/또는 그 유도체를 사용하고.

(3) 촉매로서, 1-(3'-아미노프로필)-2-메틸아미다졸, 1-(3'-아미노프로필)-이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-2-메틸아미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-2-메틸아미다졸, N,N'-디메틸프로판디아민, N,N-디메틸-N',N'-비스(히드록시에틸)프로판디아민, N,N-디메틸-N'N'-비스(2-히드록시프로필)프로판디아민, N,N-디메틸-1-헥사놀-아민, N-(2-히드록시프로필)-N,N',N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민, 2-((2-(2-디-메틸아미노에톡시)에틸)메틸아미노)에탄올, 및 1-((2-(2-디메틸아미노)에톡시)-에틸)메틸아미노)-2-프로판올을 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종이나 그 이상의 화합물을 사용하고, 주석계 촉매는 사용하지 않으며.

(4) 발포제로서 물을 사용하고 그의 양이 폴리울 100중량부당 0.5-8중량부인 것을 특징으로 하는 유연 폴리우레탄폼의 제조방법.